АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXIX

5
ВЫПУСК

МАЙ
1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

PRINTED IN U.S.S.R.



МИХАИЛ ВАСИЛЬЕВИЧ
ЛОМОНОСОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ В МОСКОВСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ ЗА 200 ЛЕТ

Н. А. Фигуровский

Московскому университету исполнилось 200 лет. Основанный по оекту Михаила Васильевича Ломоносова, Московский университет уже века верно служит народу, являясь крупнейшим рассадником науки, льтуры и просвещения. Из университета вышло немало выдающихся ударственных и общественных деятелей нашей страны, замечательных ных, писателей и высококвалифицированных специалистов.

Подлинного развития и расцвета Московский университет достиг за ы Советской власти. В настоящее время университет представляет ой колоссальный, едва ли не самый крупный в мире, научно-учебный тр. Здесь обучается на 12 факультетах около 20 000 студентов и аспитов — представителей различных народов нашего многонациональо Советского Союза и стран народной демократии. Сотни виднейших ных работают на кафедрах, в лабораториях и других научных учрежде х университета.

Широко известен в нашей стране и за ее пределами химический факуль Московского университета, основанный в 1929 г. В составе 14 кафедр ультета работает несколько десятков химических лабораторий, в орых ведутся исследования по различным актуальным проблемам ременной химии. Большое место в учебной и научной работе химиского факультета занимают лаборатории физико-химического цикла.

История физической химии в Московском университете начинается Проекта об учреждении Московского университета», составленного овоположником физической химии М. В. Ломоносовым. Согласно этому екту на медицинском факультете университета учреждалась должть «Доктора и Профессора химии», который должен «обучать Химии зической особливо, и Аптекарьской» [1].

Однако идея Ломоносова не была осуществлена. Первые профессора ии университета И. Х. Керштенс, П. Д. Вениаминов и С. Г. Зыбе были далеки от ломоносовской физической химии и ограничивались реподавании модными в то время учебниками химии Фогеля и Бур [2]. Будучи медиками, они, естественно, главное внимание обращали преподавание фармацевтической химии. Следует отметить, что острая ребность в образованных металлургах, геологах и пробирерах заста а университет организовать еще в 60-х годах XVIII в. преавание «минералогии с химией металлургической и доцимастикой» (т. е. пробирной). Для практических занятий по химии в универте около 1760 г. была организована химическая лаборатория. Нено обнаруженная опись имущества этой лаборатории, относящаяся к) г., указывает, что в ней имелись два отдела: пробирного анализа и мацевтической химии.

В 1804 г. был утвержден новый устав университетов, согласно коому должность профессора химии предусматривалась уже не на медиском факультете, а на «Факультете Физических и Математических наук». мотря на эту реформу, характер преподавания химии в университете енился мало, так как еще долгое время профессорами химии в униситете были исключительно медики — доктора медицины.

Отдельные профессора вели научную работу по химии. Так, Ф. Ф. Рейсс (1778—1852) вскоре после приезда в Москву (1804) предпринял исследования в области зарождавшейся в те годы электрохимии. Он изготовил несколько батарей из серебряных рублей и цинковых кружков и при помощи этих батарей изучал электропроводность речной воды и явления переноса воды в пористых телах под действием тока, Рейсс открыл явления электрофореза и электроосмоса и, таким образом, явился основателем этой важной области коллоидной химии [3].

Ф. Ф. Рейсс занимался исследованиями лишь несколько лет и вскоре полностью оставил работы по химии. Его преемники Р. Г. Гейман (1803—1865) и Н. Э. Лясковский (1816—1871) по существу не вели исследовательской работы в университете.

Преподавание химии в университете было полностью реформировано В. В. Марковниковым, занявшим должность профессора химии с 1873 г.

При В. В. Марковникове и по его инициативе было дифференцировано и расширено преподавание химических дисциплин. Помимо выделения особых курсов неорганической и аналитической химии, в 80-х годах в университете на естественном отделении физико-математического факультета начинает читаться и физическая химия, к важнейшим проблемам которой возникает интерес у ряда преподавателей.

Так, заведующий неорганическим отделением химической лаборатории университета проф. А. П. Сабанеев (1842—1923) начал в 80-х годах серию работ, посвященных определению молекулярных весов коллоидов и другим проблемам коллоидной химии. Почти одновременно развернулись широко известные работы по физической химии И. А. Каблукова. С 1889 г. в университете была открыта специальная термохимическая лаборатория. Ее создатель В. Ф. Лугинин (1834—1911) основал русскую школу термохимиков.

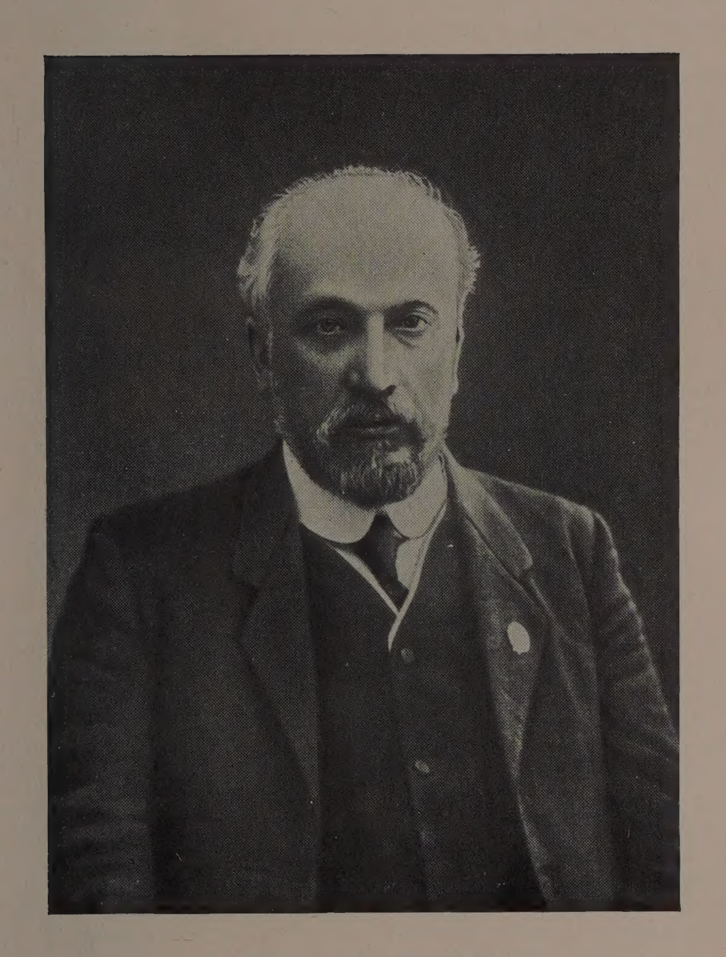
Преподавание физической химии в университете началось в 1885 г. чтением курса «Теоретическая химия». Курс включал учение об элементах, методы определения атомных весов и периодическую систему элементов [4]. Лекции по курсу читал приват-доцент И. А. Каблуков (1857—1942). В следующем году он пополнил свой курс основами термохимии.

Начиная с осеннего семестра 1887 г., курс И. А. Каблукова фигурирует в плане естественного отделения физико-математического факультета под названием «Физической химии» [5]. Курс продолжал пополняться новыми разделами. В 1888 г. он включил учение о химическом сродстве и методах его измерения. С 1889 г. И. А. Каблуков излагает в курсе учение о растворах.

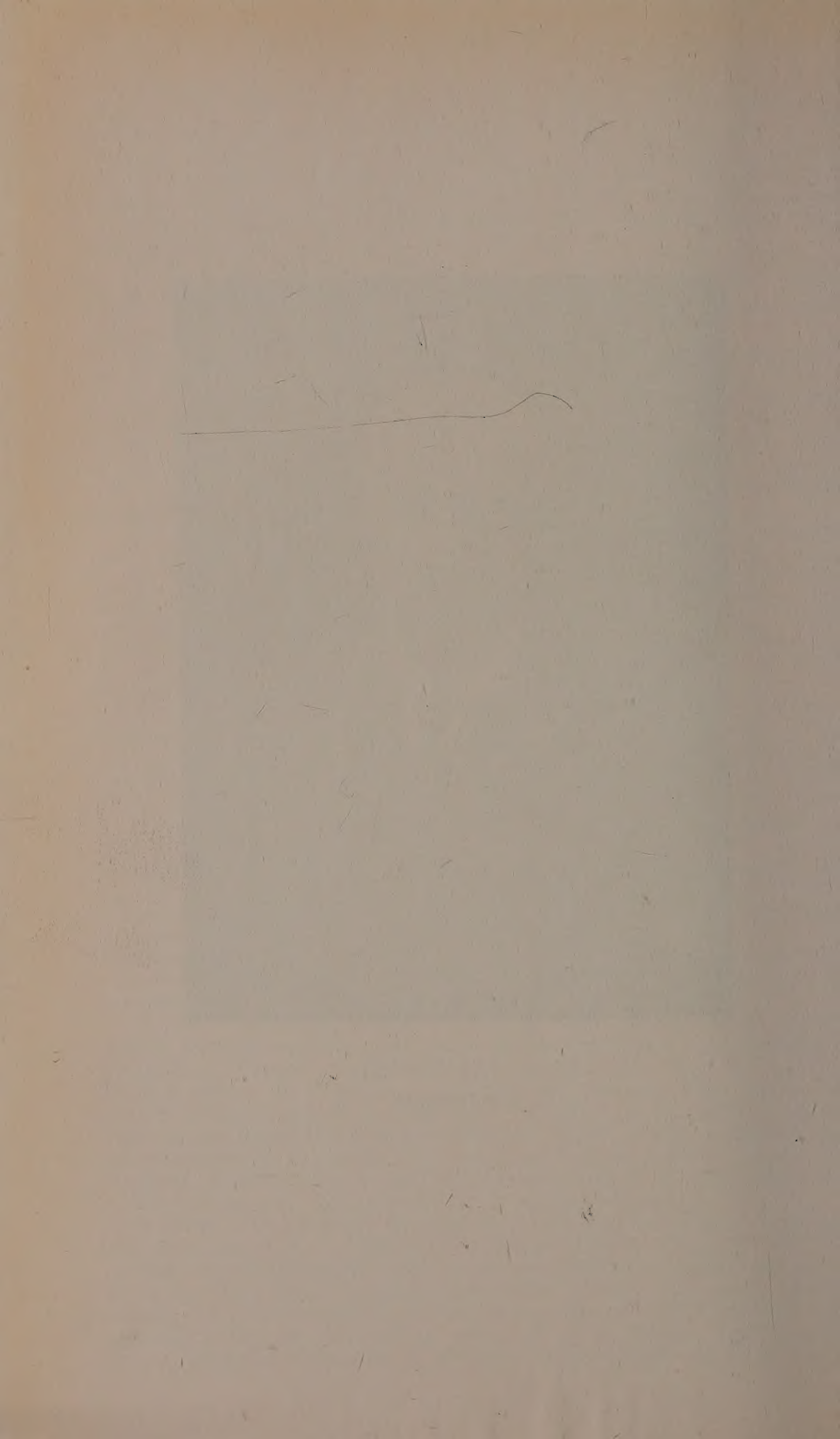
Таким образом систематическое чтение курса физической химии в Московском университете началось значительно ранее, чем в большинстве русских и иностранных университетов.

В 90-х годах курс физической химии стал традиционным. Возник вопрос об учреждении профессуры по физической химии и о приглашении профессора. Однако переговоры с рядом кандидатов, в том числе с В. Оствальдом из Лейпцига, не увенчались успехом. Курс продолжал читать приват-доцент И. А. Каблуков. В 1903 г. он был избран экстраординарным профессором неорганической химии, но еще некоторое время продолжал чтение физической химии, передав затем этот курс молодым доцентам. Параллельно с этим курсом профессор В. Ф. Лугинин в 90-х и 900-х годах вел курс термохимии и калориметрии.

В конце XIX столетия развернулась широкая научная и литературная деятельность И. А. Каблукова в области физической химии. В 1891 г. он издал и защитил диссертацию на степень доктора: «Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии». Эта работа впервые глубоко познакомила русских химиков с новейшими учениями о растворах, возникшими на Западе. Одновременно И. А. Каблуков расширил и обогатил теоретические взгляды «физи-



ИВАН АЛЕКСЕЕВИЧ
КАБЛУКОВ



ской теории» растворов представлением о сольватации ионов. Первостенное научное значение получили экспериментальные данные И. А. Каблукова по электропроводности хлористого водорода в неводных растворителях, а также об электропроводности кислот в спиртоводных смесях, казавшие наличие аномальной электропроводности в неводных растворах, е. падение эквивалентной электропроводности с разбавлением.

С 1900 г. начали выходить выпуски «Основных начал физической мии» И. А. Каблукова [6], впоследствии неоднократно переиздававшиеся.

С 1911 г. начинаются важнейшие исследования в области гетерогенного тализа, проведенные в Московском университете Н. Д. Зелинским; в результате его фундаментальных работ удалось разрешить проблему взаимного евращения углеводородов различных классов, выяснить основные закомерности гидрогенизационного катализа и наметить пути к созданию вых теоретических представлений о механизме каталитических превщений.

Следует отметить ценный вклад в электрохимию, сделанный в тот же риод профессором А. П. Соколовым, который опубликовал в 1881—1896 гг. сколько экспериментальных работ, посвященных исследованию гальнической поляризации и определению емкости электродов.

Необходимо указать также на три замечательные работы по физичеой химии, выпущенные в этот период университетскими химиками: ссертацию А. А. Яковкина «Распределение веществ между двумя расорителями в применении к изучению явлений химической статики» 395), диссертацию Н. А. Шилова «О сопряженных реакциях окисления» 05) и «Руководства к калориметрии» В. Ф. Лугинина и А. Н. Щукава (1905).

После 1905 г. курс физической химии в университете вели С. Г. Кравин, А. В. Сперанский, Н. А. Шилов, А. А. Титов, А. Г. Дорошевский И. С. Плотников. Последний с 1910 г. читал курс «Капиллярной и колидной химии» как один из разделов физической химии.

В исследовательской работе по физической химии в начале XX в. льшое место занимают вопросы адсорбции. В 1910 г. и в последующие ды А. А. Титов публикует свои широко известные работы по газовой сорбции. В 1913 г. появляется диссертация А. В. Раковского «К ученю об адсорбции», выполненная в Московской центральной химической боратории Министерства финансов. Наконец, с 1915 г., начинаются следования Н. Д. Зелинского по активированному углю и его применению в противогазе. Следует также отметить выход ряда работ по термомии В. Ф. Лугинина, В. В. Свентославского, П. В. Зубова и др.

Очень рано в университете начались исследования в области радиологи и прикладной радиохимии. Еще в 1904 г. профессор А. П. Соколов, а зам Вл. И. Вернадский начали исследования природных источников радиотивности, в частности — минеральных вод, лечебных грявей и пр. Эти боты в дальнейшем (1913—1922) были широко развиты главным образом . И. Спицыным, впервые применившим радиоактивные индикаторы для учения химических свойств веществ.

Однако подлинного расцвета физическая химия достигла в университе лишь в годы Советской власти. Уже в результате первоначальных мероиятий Советской власти по улучшению университетского образовая в 1918—1919 гг. в университете был собран большой коллектив зико-химиков, среди которых надо упомянуть И. А. Каблукова, Е. И. питальского, М. М. Попова, С. Г. Крапивина, А. В. Раковского, Н. Н. тина, Н. А. Изгарышева, Н. П. Пескова и других. В университете ществовала лаборатория неорганической и физической химии, руководившаяся И. А. Каблуковым. Из этой лаборатории в 1925—1926 гг. делилась самостоятельная лаборатория физической химии.

Как известно, в годы восстановительного периода Н. Д. Зелинский

начал широкие исследования по дегидрогенизационному катализу. С этого времени проблема катализа, кинетики каталитических превращений, изучение специфического действия отдельных катализаторов и другие вопросы катализа получили в университете широчайшее развитие и стали основными в деятельности ряда физико-химиков университета.

Вместе с этим, в годы восстановительного периода были начаты, также получившие в дальнейшем широкое развитие, работы по теоретической и прикладной электрохимии под руководством Е. И. Шпитальского. Им было положено начало в Московском университете исследованиям электродных потенциалов и, в частности, водородного перенапряжения на ртутном катоде. Е. И. Шпитальский открыл в 1918 г. явление электрополировки. Под руководством Е. И. Шпитальского в 20-х годах велись работы прикладного характера.

В годы восстановительного периода и в первые годы индустриализации, помимо основного курса, читавшегося Е. И. Шпитальским, имелись и специальные курсы физической химии. А. В. Раковский читал курс химической термодинамики, И. А. Каблуков — курс электрохимии, химического равновесия и правила фаз, М. М. Попов — курс термохимии. Лабораторией физической химии заведывал Е. И. Шпитальский.

При организации в 1929 г. химического факультета была учреждена кафедра физической химии под руководством А. В. Раковского (1879—1941). Кафедра имела в своем составе шесть лабораторий: технической электрохимии (руководитель А. Н. Фрумкин), контактных процессов основной химической промышленности (руководитель Н. Н. Петин), галургии (руководитель А. В. Раковский), термохимии (руководитель М. М. Попов), фотохимии (руководитель А. И. Рабинович) и коллоидной химии (руководитель В. А. Наумов).

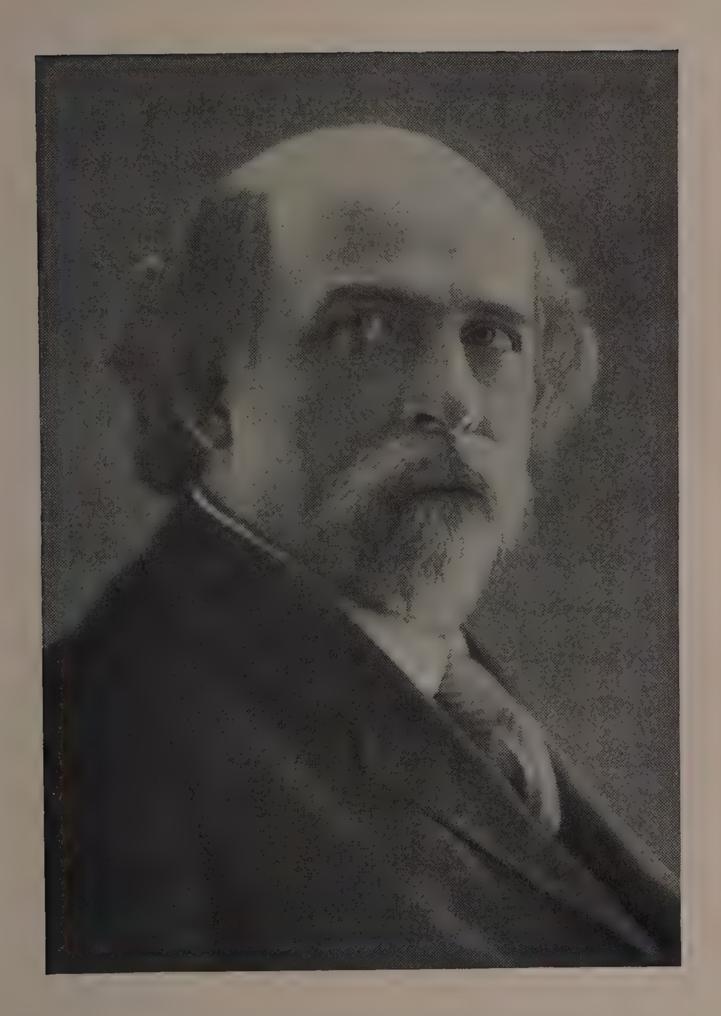
В годы индустриализации сказалось все значение физической химии в решении важнейших проблем, выдвигавшихся строительством промышленности и в первую очередь химической промышленности. Химический факультет университета в эти годы откликнулся на запросы народного хозяйства, завязал тесные связи с отдельными производствами и организовал ряд лабораторий по прикладной физической химии.

Основными проблемами исследования в области физической химии в университете в годы индустриализации были: гомогенный и гетерогенный катализ и теоретическая и прикладная электрохимия. Работы по этим проблемам, начатые под руководством Е. И. Шпитальского, проводились на кафедре физической химии Н. Н. Петиным, А. Д. Функом, Н. И. Кобозевым, Б. А. Коноваловой, В. В. Монблановой и др. Особенное значение получили исследования по теории промежуточных стадий в катализе.

Проблемой изучения кинетики химических процессов и гомогенного катализа, изучения равновесий в трехкомпонентных системах и рядом других проблем занимался один из видных сотрудников Е. И. Шпитальского — Н. Н. Петин (1882—1941). Из его сотрудников и учеников назовем Е. И. Бурову, О. Г. Нёмкову, А. В. Командина, А. В. Памфилова, Г. А. Богданова, М. С. Голомбик, К. В. Топчиеву, В. И. Нестерову.

Широкий размах в годы индустриализации получила научная и литературная деятельность заведующего кафедрой физической химии А. В. Раковского. Под его руководством изучаются равновесия в тройных и четверных водно-солевых системах (Д. Н. Тарасенков, Я. И. Герасимов, А. В. Бабаева), ведутся исследования по химии гетерополисоединений (Е. А. Никитина). А. В. Раковский издает ряд курсов и пособий по неорганической химии, по химической термодинамике, курс «Приложения математики к химии» и др.

В 1932 г. появилась работа Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова по механизму выделения водорода на различных металлах. Авторы впервые указали на связь между водородным перенапряжением и адсорбцией атомов на металле.



НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ
ЗЕЛИНСКИЙ

В лаборатории термохимии было выполнено большое количество сспериментальных исследований. Руководителем лаборатории М. М. оповым было составлено ценное пособие для термохимических исслеваний «Термометрия и калориметрия» (1934).

С 1930 по 1933 г. химический факультет университета был в составе диного московского химико-технологического института (ЕМХТИ), затем был реорганизован в Московский исследовательский химичеий институт (МИХИ). После возвращения в университет в период 1933 по 1941 г. в состав кафедры физической химии входили следуюие лаборатории: химической термодинамики (зав. А. В. Раковский), рмохимии им. В. Ф. Лугинина (зав. М. М. Попов), кинетики и катализа . Н. Петин и Н. И. Кобозев).

В лаборатории термодинамики исследовались равновесия сульфидов таллов с водородом при высоких температурах (Я. И. Герасимов), упрусть пара хлоридов металлов и их смесей (Д. Н. Тарасенков). Под рукодством Н. Н. Петина и Н. И. Кобозева велись исследования по химической нетике, гомогенному и гетерогенному катализу, изучались процессы на анице двух жидких фаз. В этот же период было выполнено много исслеваний прикладного значения по запросам промышленности.

В термохимической лаборатории под общим руководством М. М. опова были разработаны методики точных калориметрических измерей и проведено калориметрическое исследование многих химических реакй и физико-химических процессов (К. Г. Хомяков, С. М. Скуратов, . Н. Феодосиев, Ю. П. Симанов, В. А. Холлер и др.).

Руководитель кафедры физической химии А. В. Раковский в этот риод подготовил и издал два учебных пособия по физической химии я университетов: «Введение в физическую химию» (1938) и «Курс зической химии» (1939), в течение ряда лет служивших основным учебком физической химии во многих высших учебных заведениях страны.

В 1933 г. была организована самостоятельная кафедра электрохимии. этого времени под руководством А. Н. Фрумкина велись исследования водородному перенапряжению, механизму возникновения потенциалов зовых электродов и структуре двойного электрического слоя, по электрической свойствам поверхности раздела растворов поверхностно-активных ществ — газ и др. В этих работах принимали участие З. А. Иофа, И. Шлыгин, М. А. Герович, Г. П. Хомченко, А. И. Федорова и др.

В январе 1933 г. была учреждена кафедра коллоидной химии. Заведуюим был назначен В. А. Наумов, помощником которого был Б. В. Ерофеев. 1938 г. зав. кафедрой был назначен А. И. Рабинович (1893—1942), под уководством которого были развиты широкие исследования по устойчисти лиофобных систем, по электрокинетическим явлениям и по мембраним равновесиям. Здесь же велись работы по теории фотографического роявления. Из числа работников кафедры назовем И. Н. Путилову В. А. Виленского.

Начавшаяся война прервала налаженную работу лабораторий и внесла ольшие осложнения в учебную и научную жизнь химического факульте. Осенью 1941 г. основной состав сотрудников лабораторий физической имии был эвакуирован из Москвы. Однако с 1 декабря 1941 г. в Москве нали собираться оставшиеся сотрудники факультета и вскоре начались нятия. Для руководства кафедрой физической химии был приглашен В. Фрост (1906—1952).

Естественно, что тематика исследования в годы войны, как московской руппы физико-химиков, так и ашхабадской (в эвакуации), значительно менилась. Преобладающее место заняли работы прикладного и обороного характера. Разрабатывались следующие основные физико-химичеие проблемы: 1) поверхностные явления и их значения при химических роцессах; 3) коррозия металлов и борьба с нею; 3) термодинамика пироеталлургических процессов; 4) эмульсионные смазки и др.

К концу войны химический факультет имел в своем составе четыре кафедры физико-химического цикла: физической химии, электрохимии коллоидной химии, химической кинетики. Кафедрой физической химии заведывал А. В. Фрост, кафедрой электрохимии — А. Н. Фрумкин, кафедрой коллоидной химии — П. А. Ребиндер, кафедрой химической кинетики — Н. Н. Семенов.

Мы не можем здесь, даже в общих чертах, характеризовать широкую и многогранную деятельность кафедр физико-химического цикла Московского университета, многочисленных лабораторий и отдельных исследователей. Поэтому мы принуждены ограничиться лишь беглым обзором структуры и основных направлений работ кафедр и лабораторий.

В послевоенный период кафедра физической химии имеет в своем составе лаборатории: кинетики и катализа, катализа и газовой электрохимии, химической термодинамики, молекулярной спектроскопии, адсорбции и термохимии им. В. Ф. Лугинина.

Работами в области кинетики и катализа руководили А. В. Фрост и Н. И. Кобозев, в области газовой электрохимии — Н. И. Кобозев. Первый раздел был представлен большим числом работ, развивавших теорию активных ансамблей Н. И. Кобозева. Исследовались каталитические процессы на адсорбционных катализаторах параллельно с изучением магнитных и люминесцентных свойств катализаторов. Под общим руководством А. В. Фроста велись исследования по кинетике каталитических превращений углеводородов на алюмосиликатных катализаторах, разрабатывалась теория кинетики каталитических процессов в потоке (К. В. Топчиева, Г. М. Панченков и др.).

В области газовой электрохимии на технически важных примерах (электротермический крекинг метана, электросинтез окиси азота) исследовались общие закономерности химических реакций в электроразрядах (Е. Н. Еремин).

В лаборатории химической термодинамики (зав. Я. И. Герасимов) велись работы по гетерогенным равновесиям металлических окислов и солей при высоких температурах. В лаборатории молекулярной спектроскопии (зав. В. М. Татевский) изучались спектры различных классов органических веществ (инфракрасные и комбинационного рассеяния) как для разработки вопросов строения и динамики молекул, так и в целях идентификации веществ и анализа их смесей.

В организованной в конце войны лаборатории адсорбции (зав. А. В. Киселев) разработан ряд точных методик изучения адсорбции и теплот адсорбции и ведутся исследования этих величин для паров и растворенных веществ на катализаторах разной природы и структуры, исследуются поверхностные химические соединения и явления капиллярного расслаивания.

Сотрудники лаборатории термохимии им. В. Ф. Лугинина (зав. М. М. Попов) успешно продолжали разработку тонких калориметрических методик, применяя их ко многим специальным задачам. В частности, проведено изучение кинетики и механизма процесса полимеризации лактамов при высоких температурах (С. М. Скуратов, А. А. Стрепихеев, В. В. Воеводский).

С 1944 г. в Университете была учреждена кафедра химической кинетики и ее заведующим был назначен Н. Н. Семенов. В новой лаборатории химической кинетики под руководством Н. Н. Семенова и Н. М. Эмануэля развернулись исследования цепных процессов горения и взрыва и связанные с этим проблемы свободных радикалов, механизма разветвленных реакций и т. д.

На кафедре электрохимии под руководством А. Н. Фрумкина продолжались исследования кинетики электродных процессов, перенапряжения водорода и других теоретических вопросов. В последние годы в лаборатории электрохимии изучается механизм электрохимического

исления и восстановления, антикоррозионное ингибирующее действие зличных веществ.

Широко развернулись работы и на кафедре коллоидной химии под руководством П. А. Ребиндера. Сотрудники лаборатории коллоидной хии исследовали процессы структурообразования в дисперсных системах з последнее время разрабатывают проблемы теории твердения минеральх вяжущих веществ. Исследован механизм тиксотропных превращений ль — гель. Изучаются физико-химические явления в процессах деформаи и разрушения твердых тел, в частности металлических моно- и полиисталлов в связи с процессами диспергирования.

В настоящее время организована новая лаборатория физико-химии сокомолекулярных соединений (зав. В. А. Каргин), занимающаяся зработкой методов управления физико-химическими свойствами высополимеров и их растворов.

В лаборатории дисперсионного анализа Н. А. Фигуровский и сотрудки вели работы по дисперсионному анализу и кинетике кристаллизаи.

С осени 1953 г. кафедры и лаборатории физико-химического цикла получли новые прекрасные помещения, оборудованные новейшей аппаратуй и приборами, что создало новые стимулы для дальнейшего расширения следований.

Воодушевленные заботами Коммунистической партии и Советского авительства о развитии науки в нашей стране, физико-химики Московэго университета, вступающего в третье столетие своего существования, иложат все свои силы для дальнейшего улучшения учебной работы юдъема научных исследований по важнейшим направлениям физиской химии.

ЛИТЕРАТУРА

И. М. Соловьев, Русские университеты в их уставах и воспоминаниях современников, вып. 1, СПб., 1914, стр. 19.
R. A. Vogel, Institutiones Chemiae, 1755; H. Boerhaave, Elementa Chemiae, 1732.
Mémoires de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou, II, 327, 1809.
Обозрение преподавания по Физико-математ. факультету Имп. Моск. университета в первую половину 1885/86 академ. года.
Обозрение преподавания на Физико-математ. факультете Имп. Моск. университета на весеннее полугодие 1887 г. Отдел. естественных наук.
И. А. Каблуков, Основные начала физической химии, вып. 1, 1900; вып. 2, Электрохимия, 1902; вып. 3, Термохимия, Учение о химическом сродстве, 1910, Москва.

ИЗМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd-НА-УГЛЕ СО ВРЕМЕНЕМ

Д. В. Сокольский и Е. И. Гильдебранд

Одним из методов выяснения природы активных центров катализаторов является изучение зависимости удельной активности адсорбционных катализаторов от степени заполнения поверхности носителя активной фазой. На основе получающихся при этом кривых чаще всего с максимумами, Н. И. Кобозев делает вывод о том, что каталитически активными являются отдельные атомы или группы атомов, не входящие в кристаллическую решетку и фиксированные в несообщающихся «миграционных областях» на поверхности катализатора [1, 2].

В связи с этим немаловажным является вопрос, насколько прочно закрепляются атомы катализатора на таких участках поверхности носителя. Поэтому представляет интерес проследить за поведением активной фазы на поверхности носителя во времени. Такого рода работа была предпринята нами для одного из важнейших катализаторов гидрогенизации — палладия, нанесенного на активированный уголь.

Активные центры Pd-на-угле уже ранее изучались [3]. Настоящая работа поставлена с целью уточнения и дополнения полученных данных. Первая часть ее (приготовление катализаторов и I серия опытов) была проделана соавтором цитированной статьи покойной К. И. Стендер.

Исследовалась активность катализаторов с различной концентрацией Pd, хранившихся с момента приготовления в течении двух месяцев и полутора лет на примере гидрирования диметилацетиленилкарбинола. Данные обрабатывались по методу, принятому в теории «активных ансамблей», т. е. составлялись графики зависимости общей и удельной активности от степени заполнения.

Использовались 16 катализаторов со степенью заполнения поверхности угля палладием (α) от 0,001 до 0,007 от мономолекулярного слоя. Эти концентрации входят в пределы степеней заполнения, с которыми работали Н. И. Кобозев с сотрудниками и для которых ими были найдены максимумы удельной активности [4—7].

В качестве носителя был взят активированный уголь, предварительно измельченный, несколько раз обработанный соляной кислотой и отмытый водой до удаления ионов хлора.

Готовились катализаторы следующим образом. Рассчитанное количество палладия наносилось на уголь в виде $PdCl_2$ из очень разбавленного раствора при интенсивном встряхивании, что обеспечивало равномерное распределение его на поверхности. По достижении полноты адсорбции, также при сильном перемешивании, производилось восстановление водородом до металлического палладия. Затем следовала отмывка водой от ионов хлора и сушка при 50—60° в течение 6 час.

Полное количество каждого катализатора с определенной степенью заполнения было разделено на две части. На одной из них проводилось гидрирование через 2 месяца со дня приготовления (I серия опытов). Другая использовалась через 1,5 года (II серия).

Методика и условия гидрирования в I и II серии соблюдались одни и те же. На каждом катализаторе проводилось четыре опыта; два параллельных при 25° и два параллельных при 35°. Для каждого из них бралась свежая навеска катализатора (0,5 г). Перед опытом катализатор в 15 мл 96° спирта насыщался водородом в условиях опыта в течение 35—45 мин., а затем вносилось 0,2 мл диметилацетиленилкарбинола, который смывался еще 5 мл спирта. Применявшийся спирт был предварительно прогидрован над Ni-скелетным и перегнан. Опыты проводились при

стоянстве температур с точностью$\pm$0,2°. Перемешивание осуществлялось интенсив-им встряхиванием реакционного сосуда. Скорость реакции измерялась по объему дорода, поглощенного в единицу времени. Отсчеты делались на протяжении большей сти опыта через каждую минуту. Воспроизводимость опытов — удовлетворительная.

Скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола на Pd-на-угле роходит через максимум, который выражен тем резче, чем выше концен-рация палладия (рис. 1). Общий ход реакции одинаков как для I, так для II серии. Повышение температуры с 25 до 35° значительно уве-ичивает скорость гидрирования, главным образом в области максимума в начале реакции; после максимума кинетические кривые гидрирования ри обеих температурах почти совпадают.

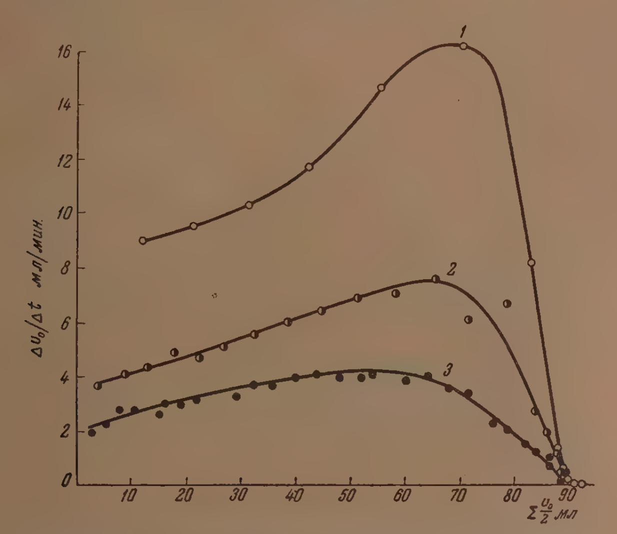


Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования диметилацетиленилкарбинола на катализаторе Pd-на-угле в зависимости от концентрации палладия при 25°. *1* — $\alpha = 0{,}007$, *2* — $\alpha = 0{,}004$; *3* — $\alpha = 0{,}0025$

За меру активности каждого катализатора (A) бралось среднее значе-ие максимальной скорости поглощения водорода в мл/мин из двух парал-ельных опытов. Зависимость общей активности от степени заполнения ля I и II серии дана на рис. 2 и 3. Как видно, кривая роста активности пал-адированного угля проходит через два максимума и два минимума с круто одымающимися ветвями в области больших концентраций палла-ия. В случае катализаторов, пролежавших 1,5 года, эта зависимость меет несколько иной вид и выступает резче. В результате длительного ранения общая активность катализаторов снизилась в области малых и редних степеней заполнения и увеличилась в области высоких концен-раций (за исключением двух последних точек для 25°).

Удельная каталитическая активность (a) характеризовалась отноше-ием $\frac{A}{\alpha} \cdot 10^{-3}$. Зависимости удельной активности a от степени заполнения полученные в I и II серии, представлены на рис. 4 и 5 отдельно для опы-в при 25 и 35°. Все четыре кривые имеют по два максимума и по два ми-имума, пологие для более «свежих» катализаторов и острые для лежав-их 1,5 года. Первый максимум сдвинулся несколько в сторону мень-их концентраций палладия; второй, судя по графику для 35°, остался риблизительно в той же области степеней заполнения. В случае «све-их» катализаторов после второго минимума намечается вблизи новый

максимум, в случае лежавших катализаторов здесь имеется только тенденция к росту удельной активности.

Обращают на себя внимание резко выраженные минимумы и максимумы, которые появились на кривой $a = f(\alpha)$ спустя 1,5 года. Это можно объяснить тем, что за время лежания успели резко дифференцироваться

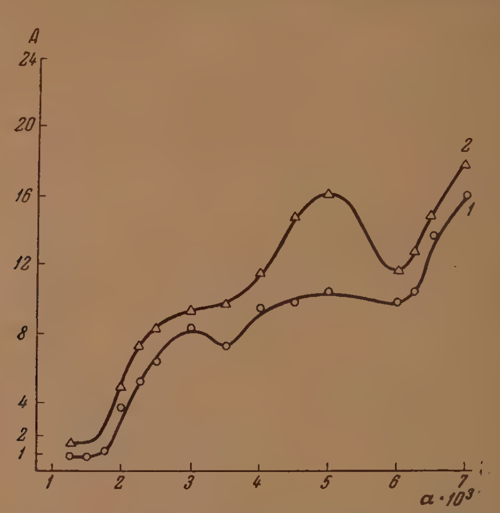


Рис. 2. Зависимость общей активности катализаторов Pd-на-угле от степени заполнения. I серия: *1* — 25°, *2* — 35°

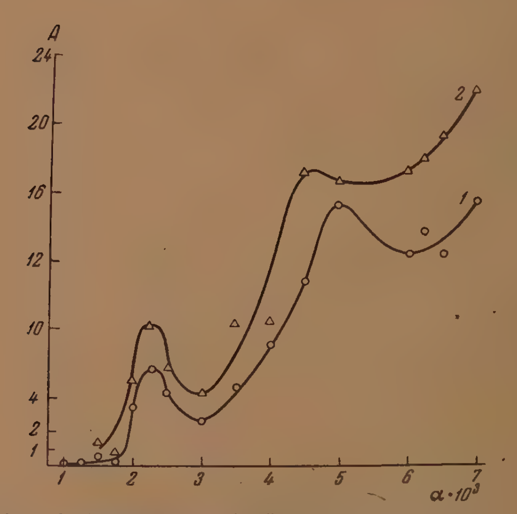


Рис. 3. Зависимость общей активности катализаторов Pd-на-угле от степени заполнения. II серия: *1* — 25°, *2* — 35°

два рода активных центров, о наличии которых говорят два максимума удельной активности. Можно предположить, что в области малых концентраций палладия это — атомы Pd, входящие в кристаллическую решетку угля. Наибольшую активность они проявляют только в очень узких пределах степеней заполнения. Взаимодействие катализатора с носителем неоднократно подчеркивалось в работах Д. В. Сокольского с сотрудниками

3—10]. К этой же точке зрения подходит А. Н. Мальцев [11] в своей раоте, выполненной под руководством Н. И. Кобозева. Им высказано предположение, что в области малых концентраций платины в адсорбционных атализаторах ее активные центры состоят из единичных атомов, свяанных с активными местами на поверхности носителя.

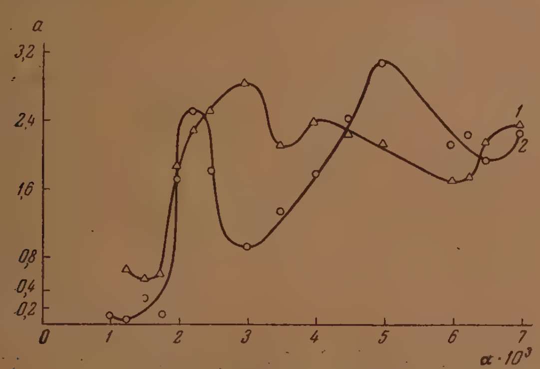


Рис. 4. Зависимость удельной активности от степени заполнения при 25°. *1* — I серия, «возраст» катализаторов Pd-на-угле 2 месяца; *2*—II серия, «возраст» катализаторов Pd-на-угле 1,5 года

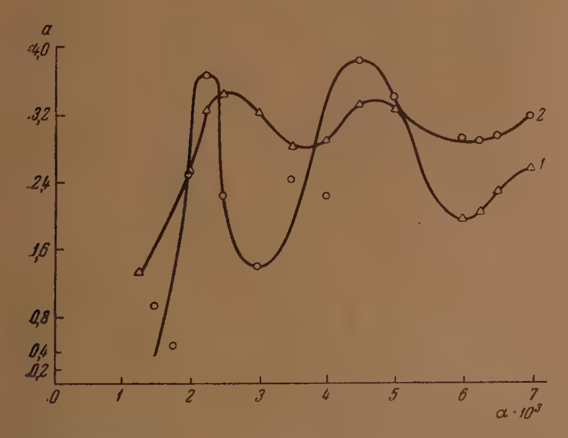


Рис. 5. Зависимость удельной активности от степени заполнения при 35°. *1* — I серия, «возраст» катализаторов Pd-на-угле 2 месяца, *2* — II серия, «возраст» катализаторов Pd-на-угле 1,5 года

Второй максимум, а также следующий за ним, по нашему мнению, вляются результатом периодического образования более или менее благоприятных для катализа кристаллических структур по мере заполнеия поверхности носителя активной фазой. В пользу увеличения активости при кристаллизации говорит также и то, что во II серии, где эти роцессы прошли полнее, минимум, лежащий в области больших степеей заполнения, гораздо выше первого, находящегося в области низких онцентраций палладия.

Из полученных данных были рассчитаны числа атомов в активном анамбле (n) и величины миграционных ячеек по формулам Н. И. Кобозева,

а также построены графики $\lg \frac{a}{\alpha} = f(\alpha)$ (n положено равным 2) и $\lg a = f(\alpha)$ (n положено равным 1). Расчеты для I серии дали значения n от 1,5 до 24 и p от 173 до 6300. Для II серии соответственно: n от 1 до 40 и p от 5 до 8000.

Если положить $n = 2$, то данные для I серии кое-как группируются около прямой линии в средней своей части (рис. 6 и 7). В остальных случаях не получается ни прямолинейной, ни вообще какой-либо другой зависимости, кроме разбросанных в беспорядке точек.

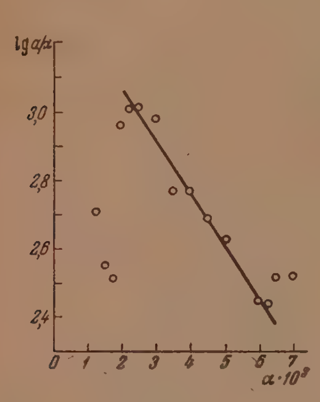


Рис. 6. Логарифмическая зависимость, n положено равным 2. Температура опытов 25°

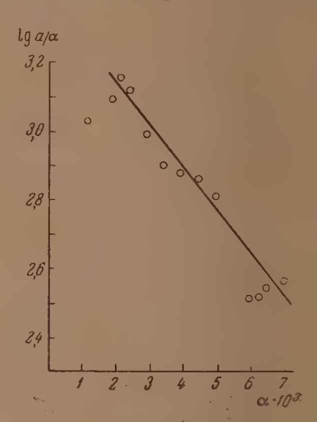


Рис. 7. Логарифмическая зависимость, n положено равным 2. Температура опытов 35°

ВЫВОДЫ

1. Проведено гидрирование диметилацетиленилкарбинола в сравнимых условиях на катализаторах Pd-на-угле с различным содержанием палладия (16 концентраций), пролежавших со дня приготовления около 2 месяцев и 1,5 года.

2. Удельная активность катализаторов Pd-на-угле в данном интервале степеней заполнения (0,001—0,007 от мономолекулярного слоя) проходит через два максимума и два минимума.

3. Активная фаза на поверхности адсорбционного палладиевого катализатора претерпевает изменения с течением времени. Это выражается в изменении вида зависимости удельной активности от степени заполнения поверхности угля активной фазой.

4. С течением времени удельная активность катализаторов, более богатых палладием, увеличивается абсолютно (по отношению к активности более «свежих» катализаторов) и относительно (по отношению к удельной активности бедных палладием катализаторов этой же серии).

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступила
29.X.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **13**, 1, 1939.
2. Н. И. Кобозев, Журн. физ.химии, **25**, 375, 1951.
3. Д. В. Сокольский и К. И. Стендер, Журн. физ. химии, **25**, 369, 1951.
4. Н. И. Кобозев и Л. Л. Клячко-Гурвич, Журн. физ. химии, **13**, 27, 1939.
5. Л. Л. Клячко-Гурвич и Н. И. Кобозев, Журн. физ.химии, **14**, 650, 1940.

Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 19, 48, 1945.
Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, 23, 388, 1949.
Д. В. Сокольский и А. В. Бухман, Изв. АН КазССР, сер. хим., № 48, вып. 2, 64, 1948.
Д. В. Сокольский, Проблемы кинетики и катализа, VI, Гетерогенный катализ, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 157.
Д. В. Сокольский и Т. Бакарджиева, Изв. АН КазССР, сер. хим. № 118, вып. 6, 107, 1953.
А. Н. Мальцев, Автореферат диссертации, МГУ, 1952.

ИЗМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt-НА-УГЛЕ СО ВРЕМЕНЕМ

Д. В. Сокольский и Е. И. Гильдебранд

Настоящая статья является продолжением работы [1] по изучению активных центров катализаторов гидрогенизации методом, предложенным Н. И. Кобозевым в его теории «активных ансамблей» [2, 3]. Как известно, упомянутый выше метод заключается в изучении активности адсорбционных катализаторов в зависимости от концентрации активной фазы на поверхности носителя. В предыдущей работе нами применялись адсорбированные на угле палладиевые катализаторы. Однако палладий не является удачным объектом для подобных исследований ввиду большого влияния растворенного водорода на активность палладиевых катализаторов гидрогенизации. В данной работе использовалась платина, осажденная на активированном угле в различных количествах. Для катализаторов Pt-на-угле в работе Н. И. Кобозева и Н. А. Решетовской [4] уже ранее были получены интересные данные. Наши опыты частично явились повторением некоторых моментов этой работы.

Представлялось интересным проследить за изменениями, которые претерпевает с течением времени активная фаза катализаторов в зависимости от степени заполнения поверхности угля платиной. Катализаторы готовились в сравнительно мягких условиях. Были проделаны две серии опытов: первая — на «свежих» катализаторах, на третий день после осаждения платины; вторая серия — на тех же катализаторах, пролежавших год.

Было приготовлено 20 образцов катализаторов со степенью заполнения поверхности угля платиной (α) от $1 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ от мономолекулярного слоя. Поверхность угля была равна 375 м²/г; исходя из этого, для получения мономолекулярного слоя ($\alpha = 1$) требовалось 1,21 г платины на 1 г угля. Платина наносилась на уголь из разбавленного раствора $PtCl_4$ при непрерывном встряхивании. По достижении полноты адсорбции система промывалась водородом и производилось восстановление до полного прекращения поглощения водорода. Полученный катализатор промывался водой до удаления ионов хлора. Влажный катализатор еще в день приготовления помещался на несколько часов в вакуум-сушильный шкаф (температура 30—40°, давление — тысячные доли атмосферы). На другой день катализатор досушивался. В общей сложности сушка до постоянного веса длилась около 8 час. На третий день на определенной части каждого из полученных катализаторов проводилась первая серия I опытов. Остальная часть катализаторов хранилась в плотно закрытых пробирках.

Применялась обычная методика для гидрирования в жидкой фазе. Скорость реакции измерялась количеством водорода, поглощенного в единицу времени. Температура опытов 35 ± 0,1° С. Перед внесением гидрируемого вещества катализаторы в течение 30—35 мин. насыщались водородом в условиях опыта. В I серии объектами гидрирования служили диметилацетиленилкарбинол $(CH_3)_2(OH)C{-}C{\equiv}CH$ (0,2 мл в 20 мл 96° спирта на каждый опыт) и пикриновая кислота (0,0909 г). Сначала гидрировался диметилацетилкарбинол, а по окончании реакции, или когда скорость поглощения водорода становилась меньше 0,1 мл/мин., в реакционную смесь вносилась пикриновая кислота (8 мл водно-спиртового раствора). Во II серии гидрировалась только пикриновая кислота в 96° спирте. Параллельно с кинетическими производились потенциометрические измерения по методу, разработанному Д. В. Сокольским и В. А. Друзь [5]. Определялось изменение потенциала катализатора в ходе реакции; э. д. с. измерялась по отношению к 0,1 N каломельному электроду с точностью до 0,01 V. Для увеличения чувствительности в спирт добавлялся KCl в концентрации $< 0{,}01 N$, что не сказывалось на кинетике реакции. На каждом катализаторе с определенной степенью заполнения в совершенно одинаковых условиях проводились два параллельных опыта на отдельных навесках по 0,5 г.

Из рис. 1 следует, что кинетика гидрирования диметилацетиленил-обинола отвечает реакции первого порядка; кинетические кривые гид-рования пикриновой кислоты имеют S-образный вид, хотя и не выра-нный достаточно четко на рис. 2. Общая активность катализатора (A) ределялась количеством водорода, поглощенным за 30 мин. от начала акции. Удельная активность $a = \frac{A}{\alpha} \cdot 10^{-3}$.

Хотя работа проводилась с возможной тщательностью, результаты раллельных опытов не совпадали. Это явление нельзя отнести ни за

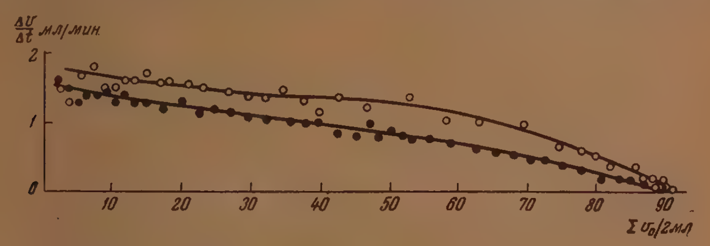


Рис. 1. Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на Pt-на-угле I серии. $\alpha = 6 \cdot 10^{-3}$, ○ и ● параллельные опыты

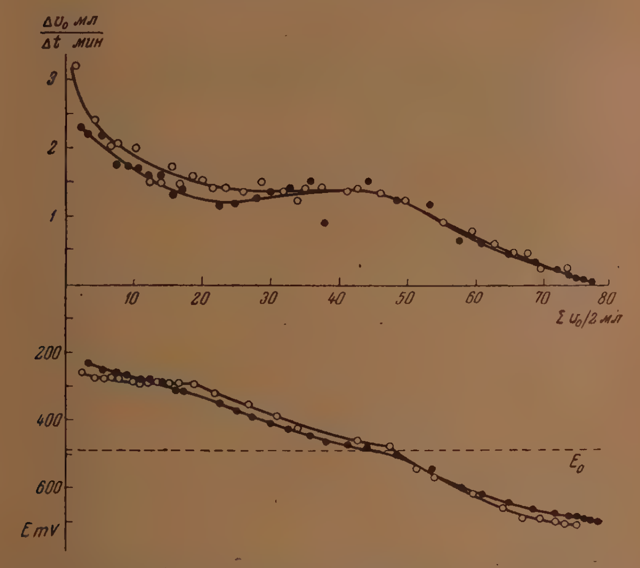


Рис. 2. Кинетическая кривая и изменение э. д. с. в ходе гидрирования пикриновой кислоты на Pt-на-угле II серии. $\alpha = 2{,}25 \cdot 10^{-3}$, ● и ○ параллельные опыты

ет технической стороны работы, ни за счет применявшейся методики дрирования вообще. При работе по этой методике с другими неадсорб-онными катализаторами получалась очень хорошая повторимость. оме того, эти же катализаторы после хранения в течение 1 года пока-ли также хорошую воспроизводимость опытов. Воспроизводимые ре-льтаты получались и на катализаторах Pd-на-угле после хранения их течение 2 мес. и 1,5 лет. Очевидно, адсорбционные катализаторы, иготовленные в мягких условиях, не сразу приходят в равновесное со-яние.

Не исключена возможность, что на поведении «свежих» катализаторов отражается большое количество водорода, которое может адсорбироваться углем во время формирования катализаторов, а также при насыщении их водородом перед гидрированием. Как показали работы [6], состояние водорода на поверхности катализатора, может играть решающую роль в процессах гидрогенизации.

Из-за плохой повторимости активность каждого катализатора этой серии не могла быть определена как среднее из результатов двух параллельных опытов, поэтому на сводных графиках нанесены точки, соответствующие каждому отдельному опыту. Несмотря на большой разброс точек, из рис. 3 и 4 следует, что общая активность катализаторов, с увеличением степени заполнения поверхности угля платиной, непрерывно возрастает. Для гидрирования диметилацетиленилкарбинола и пикриновой кислоты получились аналогичные зависимости.

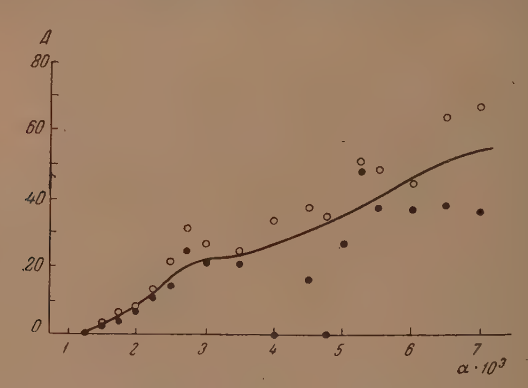


Рис. 3. Зависимость общей активности (A) от степени заполнения (α) для катализаторов Pt-на-угле-I серии при гидрировании диметилацетиленилкарбинола. • и ○ параллельные опыты

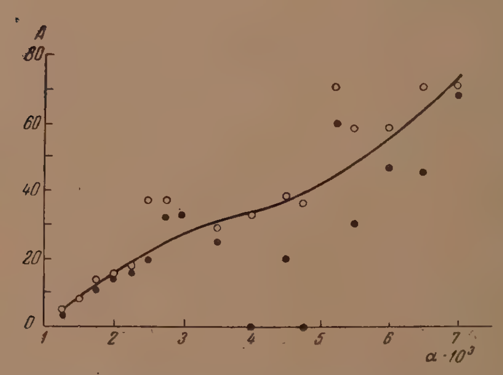


Рис. 4. Зависимость общей активности (A) от степени заполнения (α) для Pt-на-угле I серии при гидрировании пикриновой кислоты, • и ○ параллельные опыты

Рис. 5 изображает зависимости удельной активности от степени заполнения для диметилацетиленилкарбинола и пикриновой кислоты. В обоих случаях намечаются два максимума и два минимума. В области малых степеней заполнения кривая удельной активности круто подымается от

я. Оба максимума (при $\alpha \approx 2,75 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha \approx 5,25 \cdot 10^{-3}$) находятся при-но на одной высоте. После второго минимума кривая удельной актив-ти имеет тенденцию снова расти.

На неиспользованных в первой серии образцах каждого катализатора, нившихся в течение года, была проведена вторая серия опытов. За время катализаторы успели прийти в более устойчивое состояние. торимость опытов была вполне удовлетворительной.

Активность катализаторов по отношению к гидрированию пикри-ой кислоты возросла. Так, катализатор с $\alpha = 1 \cdot 10^{-3}$, который был не-ивным в I серии, гидрировал с заметной скоростью. Общая активность

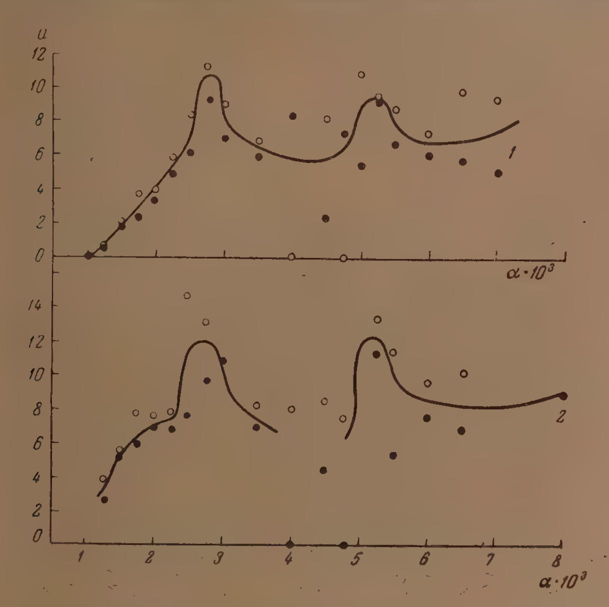


Рис. 5. Зависимость удельной активности (a) от степени заполнения (α) для Pt-на-угле I серии при гидрировании. *1* — диметилацетиленилкарбинола и *2* — пикриновой кислоты; • и ○ параллельные опыты

определялась величиной, обратной времени полугидрирования, т. е. мени, в течение которого поглощалось 40 мл водорода. Удельная ак-ность $a = A/\alpha$. Для каждого катализатора A и a были взяты средние из х параллельных опытов.

Кинетические кривые гидрирования пикриновой кислоты имели такой S-образный ход, как и в I серии. Количество поглощенного водорода реакций, проведенных до конца, точно соответствовало количеству, считанному на восстановление трех нитрогрупп.

Во время гидрирования э. д. с. возрастала неравномерно, повторяя, в стной мере, изгибы на кинетических кривых (рис. 2). Значение э. д. с. обратимом водородном потенциале до внесения вещества было равно mV. Эта величина достигается при поглощении немногим больше поло-ы требуемого на реакцию количества водорода. Далее э. д. с. продол-т расти и устанавливается около 700 mV в конце реакции, когда кон-трация аминов становится почти предельной.

Зависимость общей активности (A) от степени заполнения для со-ившихся катализаторов проявляется вполне четко (рис. 6). Как но, рост общей активности с увеличением α происходит ступенчато. та перегибов на кривой соответствуют максимумам и минимумам удель-

ной активности (рис. 6). Некоторые значения общей и удельной активно-сти выпадают из общего хода кривых. Если такие точки спроектироват на кривую общей активности и из полученных величин вычислить удель-ную активность, эти новые значения ложатся на кривую $a = f(\alpha)$ (светлые кружки). Выпадение точек из общего хода кривых нужно отнести за счет ошибки опыта.

Зависимость удельной активности от степени заполнения, как для со-старившихся катализаторов, так и для «свежих», проходит через два ма-ксимума: более острый — первый; второй, расположенный выше, более пологий. Здесь также наименьшей удельной активностью обладают ка-тализаторы с самым малым содержанием платины. Наибольшей удельной

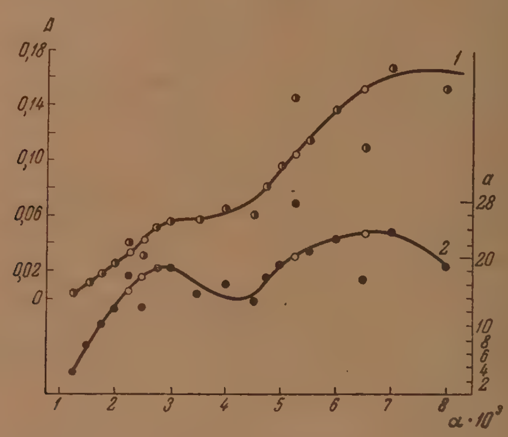


Рис. 6. Зависимость 1 — общей и 2 — удельной активности от степени заполнения (α) для Pt-на-угле II серии (лежавшие катализаторы) при гидрировании пикриновой кислоты

активностью обладают катализаторы со степенью заполнения α около 0,00 т. е. почти самые богатые платиной. При сравнении соответствующих кри-вых I и II серии видно, что положение максимумов изменилось. Первы максимум, в области малых α, остался на месте, а второй значительно сдви-нулся вправо, в сторону бо́льших концентраций платины (от $\alpha = 5{,}25 \cdot 10^{-3}$ до $\alpha = 7 \cdot 10^{-3}$). Соотношение высот максимумов тоже изме-нилось. В случае «свежих» катализаторов первый максимум был не-много выше второго или, во всяком случае, равен ему. В случае же сост-рившихся катализаторов второй максимум значительно выдается на первым.

ВЫВОДЫ

1. Проведено гидрирование диметилацетиленилкарбинола и пикрин-вой кислоты в сравнимых условиях на катализаторах Pt-на-угле (20 ра-личных концентраций платины), свежеприготовленных и пролежавши со дня приготовления один год.

2. Зависимость удельной активности катализатора от степени заполн-ния поверхности угля платиной в данном интервале концентраций ($\alpha = 0{,}001 — 0{,}008$) аналогична для гидрирования диметилацетиленилкарбин-ла (тройная связь) и для восстановления пикриновой кислоты (нитрогру-па). И в одном, и в другом случае она проходит через два максимум

3. Наиболее низкой удельной активностью обладают самые бедные пл-тиной катализаторы. Удельная активность как для «свежих», так и д

жавших катализаторов, начиная от значений, близких к нулю, круто стет с увеличением степени заполнения поверхности угля платиной, стигая первого максимума в области $\alpha = 2{,}75 \cdot 10^{-3}$.

4. «Свежие» катализаторы Pt-на-угле, полученные в мягких условиях, азались очень неустойчивыми, что выражалось в плохой повторимости зультатов параллельных опытов. За год лежания эти катализаторы прили в более стабильное состояние — повторимость опытов стала более овлетворительной.

5. При длительном хранении катализаторов атомы платины на поверхсти угля перегруппировались таким образом, что наибольшую уделью активность стали проявлять катализаторы, более богатые платиной. зультатом этого явилось то, что второй максимум удельной активности, жащий в области высоких степеней заполнения, намного сдвинулся раво, в сторону больших концентраций платины, и по абсолютной велине стал превосходить первый максимум, соответствующий низкому соржанию платины.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступила
29.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

Д. В. Сокольский и К. И. Стендер, Журн. физ. химии, 25, 369, 1951.
Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 14, 663, 1940.
Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 375, 1951.
Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, 23, 388, 1949.
Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, Журн. физ. химии, 26, 364, 1952.
Д. В. Сокольский, Вестник АН КазССР, № 8, 66, 1954.

ХЛОРНЫЙ ЭЛЕКТРОД СРАВНЕНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ

М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев и Л. Е. Ивановский

Работами Б. П. Артамонова [1] показана возможность использовать в качестве электрода сравнения хлорный электрод, представляющий собой графитовый стержень, предварительно обработанный в атмосфере хлора. Такой электрод, омываемый в расплаве хлоридов током хлора, ведет себя как обратимый хлорный электрод. При измерениях величин отдельных электродных потенциалов в расплавленных хлоридах хлорный электрод представляет ряд удобств, из которых основным является отсутствие необходимости создавать специальный полуэлемент.

Настоящая работа нами была предпринята для выяснения устойчивости потенциала хлорного электрода сравнения в различных условиях.

В качестве электродов использовали угольные стержни двух сортов: угольные электроды для спектрального анализа (зольность ~ 0,04%) и технические угольные электроды (зольность 3,37%; состав золы: $SiO_2 = 43,6\%$; $Al_2O_3 = 22,0\%$, $MgO = 17,5\%$, $CaO = 10,2\%$; $Fe_{(общ.)} = 8,0\%$). В угольных стержнях высверливали отверстия для продувки хлора. Хлор, получаемый электролизом расплавленного хлористого свинца, проходил через две склянки с ватными фильтрами для удаления из него тонкой взвеси хлористого свинца и затем поступал в полые электроды. В ряде опытов угольные стержни насыщались хлором, получаемым непосредственно на них электролизом. Силу тока электролиза измеряли по прецизионному амперметру с ценой деления 0,01 A для определения количества подаваемого хлора. Во всех опытах хлор пропускали со скоростью 11 мг/мин. Для удаления возможных следов влаги через электроды предварительно продували сухой хлористый водород примерно в течение 3 час.

Измерения производили в приборе, изображенном на рис. 1. Потенциал хлорного электрода измеряли относительно свинцового электрода сравнения, возможность применения которого была показана в работах [2,3].

Электролитом служила расплавленная эквимолекулярная смесь хлоридов натрия и калия при температуре 700°С. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой с точностью ±2°. Во всех опытах проводили параллельные измерения потенциалов спектральных и технических угольных электродов относительно одного и того же свинцового электрода сравнения. э. д. с. ячейки: Pb/10 вес. % $PbCl_2$, 90 вес. % (NaCl + KCl) ‖ NaCl, KCl/Cl_2,C измеряли при помощи шлейфового осциллографа (Н-10), а в некоторых опытах потенциометром (ППТВ-1). Показания шлейфового осциллографа фиксировались на фотопленке. Точность измерений потенциалов при этом была порядка 0,01 V.

Результаты опытов по наблюдениям установления во времени потенциалов хлорных электродов показывают, что в случае угольных электродов для спектрального анализа электродный потенциал устанавливается быстрее. Воспроизводимость величин потенциала спектральных угольных электродов значительно выше, чем технических угольных электродов. Это, очевидно, связано с большой неоднородностью поверхностей отдельных технических угольных электродов. Следует отметить, что даже в течение длительного времени (свыше 3 час.) потенциал технических угольных электродов не достигал величины потенциала на угольных электродах для спектрального анализа (был ниже него на 10—20 mV). Это, вероятно, обуславливается тем, что на технических угольных электродах, содержащих довольно большое количество окислов металлов (до 3%), часть адсорбированного хлора вступает в реакции хлорирования, которые еще не полностью заканчиваются ко времени достижения стационарных электродных потенциалов.

При использовании электродов без предварительной продувки хло-стого водорода потенциал устанавливается медленнее. Начальное зна-ние потенциала ниже, чем при предварительной продувке электродов ористым водородом. По всей вероятности, это связано с наличием на ольных электродах некоторого количества адсорбированной воды, торая препятствует насыщению угольных электродов адсорбиро-нным хлором. Предварительная продувка хлористым водородом, по-цимому, постепенно удаляет адсорбированную воду и этим способствует сорбции хлора.

Установившийся электродный потенциал остается практически постоян-м при непрерывном пропускании хлора. (При длительном опыте в те-

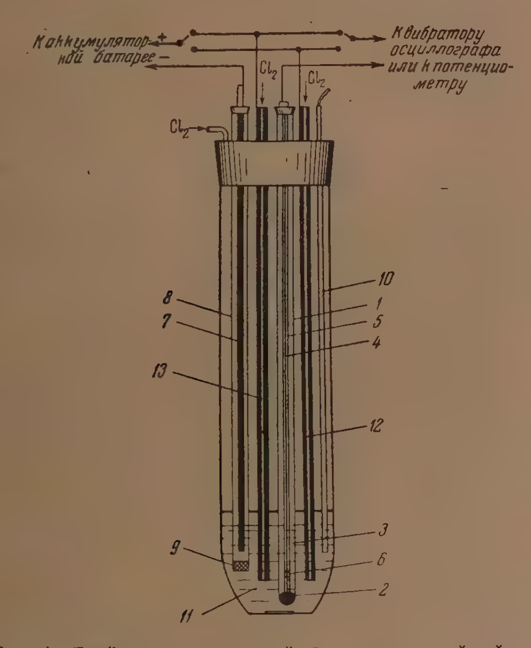


Рис. 1. Ячейка для измерений; *8* — защитная фарфоровая трубка; *7* — молибденовый катод; *11* — расплавленный электролит; *9* — асбестовая диафрагма; *10* — термопара, *12* — полный хлорный электрод из спектрального угля; *1* — кварцевая пробирка, *5* — кварцевая трубочка; *4* — молибденовая проволока; *13* — полый хлорный электрод из технического угля; *3* — расплавленная смесь 10 вес. % $PbCl_2$, 90 вес. % ($NaCl +$ $+ KCl$); *6* — отверстие, закрытое асбестовой диафрагмой; *2* — расплавленный чистый свинец

ние многих часов наблюдалось весьма медленное монотонное возраста-е потенциалов угольных электродов. Вероятно, это являлось следствием нотонного изменения потенциала электрода сравнения в результате ффузии хлористого свинца из полуэлемента через диафрагму.)

Как только подача хлора на электрод прекращается, установившийся ектродный потенциал начинает падать. Весьма интересно, что спад тенциала идет в обоих случаях практически одинаково. Повидимому, результате насыщения технических угольных электродов хлором, их верхность по своей способности адсорбировать хлор приближается к верхности спектральных угольных электродов. В пользу этого говорит т факт, что при повторном использовании таких электродов в качестве

хлорных, их потенциал устанавливается во времени почти так же, как потенциал спектральных угольных электродов.

Были проведены опыты, в которых хлор к угольным электродам не подводился, а выделялся на них электролизом. На рис. 2 представлены анодные поляризационные кривые на спектральном угольном электроде (кривая *1*) и на техническом угольном электроде (кривая *2*). На спектральных угольных электродах выделение хлора происходит с незначительной поляризацией. На технических угольных электродах при малых плотностях тока наблюдается явно выраженная деполяризация, которая, повидимому, связана с большой неоднородностью поверхности электрода, а также и с возможным потреблением части хлора на хлорирование примесей. Лишь при анодных плотностях тока выше 0,15 А/см² анодный потенциал технических угольных электродов становится близким к потенциалу спектральных угольных электродов.

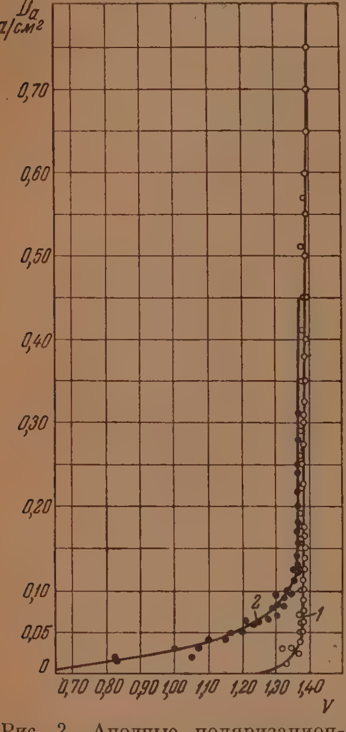


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые: *1* — спектральные угольные электроды; *2* — технические угольные электроды

При таком способе подачи хлора электродный потенциал устанавливается во времени значительно быстрее, чем в том случае, когда электрод омывается газообразным хлором. И здесь потенциал на спектральных угольных электродах устанавливается быстрее, чем на технических. Постепенное нарастание электродного потенциала для технического угольного электрода говорит о том, что в случае технического угольного электрода мы, повидимому, имеем дело с весьма неоднородной в смысле адсорбции хлора угольной поверхностью.

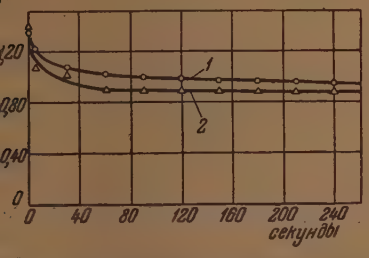
Кривые спада электродного потенциала во времени после прекращения выделения хлора электролизом на угольных электродах приведены на рис. 3. Угольные электроды предварительно поляризовались анодно в течение 2 мин. при плотности тока 0,13 А/см². Интересно отметить, что в случае технических угольных электродов наблюдается меньший спад потенциала, чем в случае спектральных угольных электродов. Повидимому, в условиях относительно быстрого насыщения хлором десорбция его идет на спектральных угольных электродах быстрее, чем на технических угольных электродах.

Для практического использования интерес представляет такой хлорный электрод, потенциал которого устанавливается быстро и затем остается постоянным в течение длительного времени. Если пользоваться хлорным электродом сранения, к которому хлор подводится извне, то, как мы видели, электродный потенциал устанавливается в течение длительного времени. С другой стороны, если в качестве электрода сравнения использовать угольный электрод, поляризуемый анодно в расплавленных хлоридах, то нужно будет вводить поправку на омическое падение потенциала.

Нами были проведены опыты, в которых угольные электроды вначале поляризовали анодно в течение 2 мин. при плотности тока 0,10 А/см², затем через них начинали пропускать ток хлора (11 мг/мин) и выключали поляризующий ток. Как видно из кривых на рис. 4, потенциал электрода

первое время немного падал, а затем возрастал до прежней величины, что требовалось значительно меньше времени.

Нами также было исследовано влияние предварительной обработки ором спектральных угольных электродов на скорость установления потенциала. Электроды нагревали в кварцевых трубках подразряжеем порядка 10^{-3} мм рт. ст. в течение 8—10 час. при постепенном повышеи температуры до 1000° С. Затем их помещали в атмосферу хлора, где и и хранились до опыта. Какого-либо существенного изменения поведении таких предварительно обработанных электродов по сравнию с необработанными мы не наблюдали.



с. 3. Спад потенциала хлорных электдов после выключения поляризующетока: 1 — для технических угольх электродов; 2 — для спектральных электродов

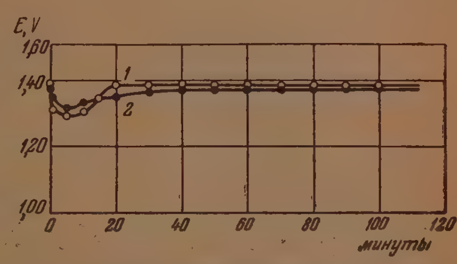


Рис. 4. Установление потенциала хлорного электрода во времени с предварительной поляризацией. Плотность поляризующего тока D_a = 0,10 А/см². Подача хлора к электроду 11 мг/мин.

В работе [1] было показано, что в расплавленном хлориде свинца при мпературе до 640°С хлорный электрод сравнения позволяет надежно мерять величины электродных потенциалов с точностью до 10^{-3}—10^{-4}V.

Для того чтобы определить, с какой предельной точностью можно проводить измерения с хлорным электродом сравнения, нами были проведеопыты, в которых э. д. с. элемента: Pb/10 вес % $PbCl_2$, 90 вес. % (NaCl+KCl) NaClKCl / Cl_2,C, измеряли с точностью до 10^{-5}V. Измерения э. д. с. оводили в кварцевых приборах, аналогичных изображенному на рис. 1. собое внимание было обращено на постоянство температуры, при которой оизводили измерения. Для этого прибор помещали в свинцовую ванну большой тепловой инерцией (ванна содержала 20—30 кг расплавленго свинца). Температуру ванны поддерживали постоянной при помощи томатического терморегулятора и замеряли платиновым термометром сотивления. Колебания температуры не превышали ±0,2°. Э. д. с. измели высокоомным потенциометром (ППТВ-1). В качестве нуль-инструнта служил зеркальный гальванометр с чувствительностью (0,6—1,9) $^{-9}$А/мм шкалы (чувствительность во время измерений можно было меть).

Таблица 1

еличины потенциалов различных хлорных электродов относительно различных свинцовых электродов сравнения в вольтах

Время от начала опыта в минутах					
0	180	210	240	270	300
0,420	1,3870	1,3863	1,3869	1,3871	1,3870
0,730	1,3894	1,3897	1,3889	1,3891	1,3892
0,527	1,3826	1,3827	1,3825	1,3830	1,3827
0,562	1,3872	1,3873	1,3873	1,3873	1,3873

В первой серии опытов применяли спектральные угольные электроды, в которых высверливали сквозные отверстия для продувки хлора, как это делалось в предыдущих опытах. Результаты приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, величины потенциалов хлорных электродов относительно свинцового электрода сравнения в отдельных опытах расходятся на 2—7 mV. Эти расхождения можно отнести за счет невоспроизводимости потенциалов отдельных свинцовых электродов сравнения, которые вновь приготовлялись в каждом отдельном опыте. Кроме того, здесь могли сказаться колебания температуры хлорных электродов, так как при продувке хлора электроды охлаждаются и их температура при этом может колебаться в зависимости от скорости подачи хлора. Чтобы исключить температурный эффект мы отказались от продувки хлора через полые угольные электроды и перешли к электродам, омываемым хлором через электролит. Это осуществлялось в приборе, изображенном на рис. 5. Прибор был устроен так, что хлор предварительно подогревался и насыщался парами расплавленной солевой смеси. В опыте одновременно были взяты два хлорных электрода, потенциалы которых измеряли относительно одного и того же свинцового электрода сравнения и относительно друг друга. Результаты измерения приведены в табл. 2.

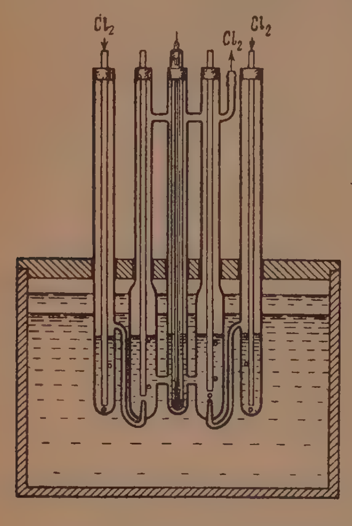


Рис. 5. Ячейка для измерений

Как видно из табл. 2, установившиеся потенциалы двух хлорных электродов отличаются между собой не более чем на $3\cdot10^{-5}$V. Следует также отметить относительное постоянство потенциала свинцового электрода сравнения во времени.

Опыты, проведенные при температурах 800 и 1000°С, привели к тем же результатам: разность установившихся потенциалов хлорных электродов не превышала $3\cdot10^{-5}$V.

Таблица 2

Потенциалы хлорных электродов в вольтах

Время от начала опыта в минутах	Потенциал первого хлорного электрода относительно свинцового электрода сравнения	Потенциал второго хлорного электрода относительно свинцового электрода сравнения	Разность потенциалов между первым и вторым хлорными электродами
0	0,562	0,451	+0,110
30	1,1023	0,8290	+0,270
60	1,3558	1,3200	+0,035
90	1,38710	1,38720	—0,00009
120	1,38722	1,38721	+0,00001
150	1,38724	1,38720	+0,00003
180	1,38727	1,38724	+0,00003
210	1,38729	1,38728	+0,00001
240	1,38727	1,38730	—0,00002
270	1,38730	1,38729	+0,00001
330	1,38731	1,38728	+0,00002

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия, влияющие на установление и постоянство тенциала хлорного электрода сравнения в расплавленных хлоридах.

2. Показано, что наиболее подходящими для изготовления хлорных элеродов сравнения являются угольные электроды для спектрального аназа.

3. Показано, что для ускорения достижения стационарной величины тенциала хлорного электрода следует предварительно угольный электрод ляризовать анодно в расплаве хлоридов в течение нескольких минут.

4. Показана возможность измерений потенциалов в расплавленных оридах при помощи хлорного электрода сравнения с точностью до 10^{-5}V.

Уральский филиал Академии наук СССР
Лаборатория электрохимии
Свердловск

Поступила
13.XI.1953

ЛИТЕРАТУРА

Б. П. Артамонов, Гос. ин-т прикл. химии, Сборник работ по электрохимии расплавленных солей, вып. 33, 31, 1940.
С. В. Карпачев и О. И. Полторацкая, Журн. физ. химии, 6, 966, 1935.
Б. П. Артамонов, Гос. ин-т прикл. химии, Сборник работ по электрохимии расплавленных солей, вып. 33, 39, 1940.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СПЛАВОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

В. А. Юрков и М. А. Криштал

Измерения электродного потенциала сплавов представляют значительный практический и научный интерес, так как данные таких измерений [1] позволяют судить о коррозионном поведении сплавов. Особый интерес представляет изучение зависимости потенциала сплавов от состава. При заданном электролите изменения электродного потенциала сплава с изменением состава являются непосредственным следствием изменений физико-химических свойств сплавов. Поэтому измерения электродного потенциала могут, в известных условиях, явиться весьма эффективным методом изучения природы металлических сплавов.

Наиболее многочисленные исследования посвящены потенциалам твердых растворов. Значительно менее исследованы потенциалы сплавов эвтектических систем. Практически остается неизвестной зависимость электродного потенциала от состава тройных сплавов. В связи с этим нами были предприняты измерения электродного потенциала тройных сплавов систем: Pb — Cd — Sb, Sn — Zn — Sb, Bi — Sb — Cd. Указанные системы представляют особый интерес в том отношении, что в них можно ожидать при определенной концентрации Cd, Sb, Zn образования интерметаллических соединений и, следовательно, влияния последних на потенциал сплавов.

Для приготовления образцов использовались металлы, имевшие по заводскому паспорту состав: Zn — 99,94% Zn; Pb — 99,86% Pb; Sn — 99,56% Sn; Sb — 99,72% Sb; Bi — 99,68% Bi. Методика приготовления описана в [2]. Образцы имели цилиндрическую форму, длиною 40—50 мм, диаметром 5—6 мм.

В соответствии с поставленной целью, измерения потенциала сплавов представлялось целесообразным проводить относительно одного из компонентов сплава. Следует отметить, что наличие в исходных материалах неконтролируемых примесей не может оказать существенного влияния на результаты измерений, если электроды сравнения готовятся из тех же материалов. При выяснении зависимости от состава электродного потенциала сплавов необходимо, по возможности, полностью исключить влияние поляризации и других процессов на результаты измерений. Экспериментально действие указанных процессов может быть значительно ослаблено путем сокращения времени контактирования электродов с электролитом. Для уменьшения поляризации и «выщелачивания» более растворимого компонента разность потенциалов, возникшая между электродами, измерялась нами в момент контактирования последних с электролитом. Обновление поверхности образцов осуществлялось, в соответствии с имеющимися в литературе указаниями, механическим путем [3]. Электролитом служил водный раствор 0,01 N H_2SO_4. Более подробно методика измерений изложена в [4].

Образцы сплавов Pb — Cd — Sb готовились на основе двойного сплава Pb — Cd, содержавшего 95% Pb + 5% Cd, в который добавлялось такое количество Sb, чтобы на каждый атом Cd приходилось заданное число атомов Sb. Результаты измерений потенциала E семи сплавов относи-

льно Pb приведены на рис. 1, где по оси ординат отложены значения (mV), по оси абсцисс — отношение числа атомов Sb к числу атомов (n_{Sb}/n_{Cd}) в исследуемом сплаве. Потенциал всех сплавов оказался лее отрицательным, чем потенциал Pb. Как видно из кривой, потенал исследованных сплавов несколько возрастал с содержанием Sb (от 0 до 230 mV), но в области концентраций Sb, соответствовавших соединию CdSb, потенциал сплавов резко уменьшился от 230 mV при $/n_{Cd} = 0{,}66$ до 35 mV при $n_{Sb}/n_{Cd} = 1$. области концентраций Sb и Cd, соответствовавших соединению Cd_3Sb_2, ход ривой «потенциал — состав» не нарушался. Это обстоятельство можно рассматривать как подтверждение данных омического анализа о распаде соединия Cd_3Sb_2 [5].

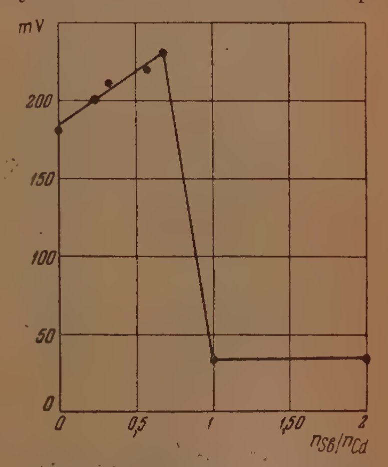


Рис. 1. Зависимость потенциала сплавов Pb — Cd — Sb от содержания сурьмы

Наличие интерметаллического соенения в сплавах Pb — Cd — Sb было дтверждено металлографическим аназом, данные которого приведены в де микрофотографий шлифов образцов ис. 2), соответствующих отношению $_b/n_{Cd} = 0{,}66$ (*а*) и $n_{Sb}/n_{Cd} = 2$ (*б*). центре фотоснимка (*б*) на фоне свинчетко видны кристаллы CdSb.

Аналогичное поведение электродного тенциала с изменением состава наюдалось для сплавов системы Sn — Zn — Sb. При концентрации Sb, советствующей соединению ZnSb, потенал сплавов уменьшался от 530 до 160 mV. В области концентраций , отвечающих соединению Zn_3Sb_2, гладкий ход кривой «потенциал — став» не нарушался.

Изложенные результаты не позволяют судить о том, является ли изнение потенциала сплавов следствием наличия кристаллов CdSb, ZnSb, и обусловлено частичным растворением соединений в Pb и Sn. Выяснение этого вопроса имеет существенное значение для понимания механизма изучаемого явления. С этой целью были исследованы потенциалы лавов тройных систем, образующих твердые растворы. Нами были проерены потенциалы сплавов Pb — Cd — Sb, приготовленных на основе лава 97,7% Pb + 2,3% Cd. При таком составе сплав представляет ердый раствор Cd в Pb [6]. Сурьма добавлялась в таком количестве, обы отношение n_{Sb}/n_{Cd} менялось в ранее указанных пределах [рис. 1). висимость потенциала данных сплавов от содержания Sb также описыется кривой рис. 1.

Аналогичные измерения были проведены на сплавах Bi — Sb — Cd иготовленных на основе сплава 97% Bi + 3% Sb, представляющего, к известно, твердый раствор Sb в Bi. Измерения потенциала восьми лавов относительно Bi показали, что потенциал сплавов, для которых $2 \leqslant n_{Cd}/n_{Sb} \leqslant 1$, не зависит от содержания Cd и был равен 550 mV. ри $n_{Cd}/n_{Sb} = 1$ потенциал сплавов увеличивался до 800 mV, оставаясь дальнейшем постоянным для всех значений $1 \leqslant n_{Cd}/n_{Sb} = 1{,}6$. Так как зность потенциалов между чистыми Bi и Cd оказалась равной также 00 mV, то естественно скачок потенциала отнести за счет появления твердом растворе атомов Cd, не связанных с Sb. Данные металлограического анализа сплавов Pb — Cd — Sb и Bi — Sb — Cd показали, что оследние представляли собой типичные твердые растворы.

Изложенные данные позволяют думать, что скачки потенциала сплаов трехкомпонентных систем с химическим соединением связаны не с на-

личием кристаллов химических соединений, а с растворением последних в Pb, Sn, Bi.

Как было показано в [4], электродный потенциал Fe — C — Co сплавов является осциллирующей функцией содержания кобальта. Аналогичная зависимость наблюдалась для коэффициента диффузии углерода в аустените. Результаты настоящего исследования могут рассматриваться, как подтверждение предположения о химическом взаимодействии компонентов в Fe — C — Co сплавах, высказанного в [4].

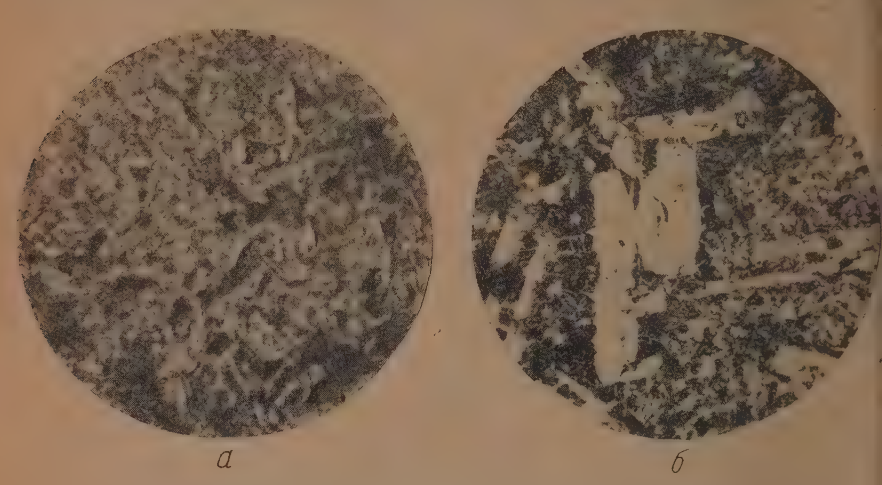


Рис. 2. Микрофотографии шлифов образцов сплавов Pb — Cd — Sb: *а* — $n_{Sb}/n_{Cd} = 0{,}66$, *б* — $n_{Sb}/n_{Cd} = 2$

Авторы признательны А. П. Иващенко и В. А. Лебедеву за помощь в эксперименте.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась зависимость электродного потенциала сплавов Pb — Cd — Sb, Sn — Zn — Sb, Bi — Sb — Cd от состава. Установлено резкое изменение потенциала сплавов, для которых содержание Zn, Sb, Cd соответствует соединениям ZnSb, CdSb. Скачок потенциала наблюдался как для сплавов с кристаллами соединений, так и для сплавов, представляющих собой твердые растворы.

2. Данные измерений потенциала и металлографического анализа позволяют думать, что скачок потенциала исследованных сплавов связан не с наличием кристаллов химических соединений, а обусловлен растворением последних в компонентах сплава.

Архангельский лесотехнический институт

Поступило 8-III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946.
2. В. А. Юрков, ДАН, 91, 891, 1953.
3. Р. И. Агладзе, А. Э. Легран, Журн. физ. химии, 24, 1122, 1950.
4. А. В. Юрков, М. А. Криштал, ДАН, 92, 1171, 1953.
5. Н. С. Курнаков, Сборник избранных работ, ГОНТИ, 1939.
6. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, М.— Л., Металлургиздат, 1941.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И НОРМАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МЕТАЛЛА. III

Я. И. Турьян и М. А. Фишман

Термодинамическая зависимость между полярографическими характе-тиками и нормальным потенциалом металла

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0 + E_s + \frac{0{,}059}{n}\lg c_{\text{насыщ}} f_{\text{насыщ}} - \frac{0{,}059}{n}\lg \frac{f_a k_s}{f_s k_a} + \\ + \frac{0{,}059}{n}\lg \frac{a_{\text{Hg}}}{a^*_{\text{Hg}}}, \quad (1)$$

ользованная в предыдущих работах одного из нас [1,2] для нахож-ия нормального потенциала металла в неводном растворителе, может ть также применена для экспериментальной проверки теоретического внения А. И. Бродского [3], описывающего зависимость нормального енциала металла от диэлектрической постоянной растворителя.

Действительно, если заменить нормальный потенциал в уравнении (1) его значе-м из уравнения А. И. Бродского и ввести все члены уравнения (1), не завися- от природы растворителя, в const, то получим [4]

$$\varphi_{1/2} + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{k_s}{f_s} = (\varphi_{1/2})_{\text{испр}} = \text{const} + \frac{B}{\varepsilon}, \quad (2)$$

$\varphi_{1/2}$ — потенциал полуволны простого иона; ε — диэлектрическая постоянная твора; $B = \frac{en}{2a}$ (a — ионный радиус; f_s — коэффициент активности иона; k_s — кон-нта диффузионного тока).

Данное уравнение дает возможность на основе полярографического исследования зерить правильность уравнения А. И. Бродского.

При полярографическом исследовании [4], [5], как и при непосредственном измере- нормальных потенциалов [3], обычно изучают поведение металлов в смешанном творителе (вода + неводный растворитель) при различном содержании неводного творителя, измеряя потенциалы относительно одного и того же электрода сравне-, содержащего водный раствор. Максимальная концентрация неводного раство-еля в смешанном растворителе не должна быть очень большой. В противном нае с изменением содержания неводного растворителя начинает заметно сказы-ься влияние межфазового потенциала, а также изменение ионного радиуса и, довательно, константы B в уравнении (2), что значительно усложняет проверку го уравнения. При небольших концентрациях неводного растворителя можно дположить неизменность ионного радиуса металла благодаря большой устойчи-ти гидратной оболочки иона. В этом отношении, как будет показано ниже, поляро-фическое исследование дает ценный дополнительный материал, так как изме-ные наряду с потенциалами полуволны константы диффузионного тока зависят природы сольватной оболочки иона. Кроме того, полярографическое исследование т возможность более точно, чем при обычном измерении нормальных потенциалов, ановить наличие обратимости процесса: $M(Hg) \rightleftarrows M^{n+} + Hg + ne$.

А. Л. Маркман и Я. И. Турьян [4], исследуя полярографические характеристики Cd и Pb в водноспиртовом (C_2H_5OH) растворителе, показали наличие линейной исимости между $(\varphi_{1/2})_{\text{испр}}$ и $1/\varepsilon$ [уравнение (2)] и, следовательно, наличие такой зависимости между φ^0 и $1/\varepsilon$ (правильность уравнения А. И. Бродского). Анало-ный вывод для Zn (также в $H_2O + C_2H_5OH$) был получен А. Б. Кучкаревым, Н. Иващенко и Я. И. Турьяном [5]. Найденные из константы B [уравнение (2)] нные радиусы оказались равными: $a_{Tl^+} = 1{,}9$ Å; $a_{Cd^{++}} = 3{,}1$ Å; $a_{Pb^{++}} = 3{,}4$ Å [4] и $_{++} = 2{,}8$ Å [5].

Как отмечалось выше, при не очень большой концентрации невод ного растворителя в смеси можно ожидать незначительного искажени потенциалов полуволн за счет межфазовых потенциалов. В связи с эти авторы [4, 5], следуя А. И. Бродскому [3], пренебрегли межфазовы потенциалом на границе 20, 45 и 65% $C_2H_5OH - H_2O$. Представляе большой интерес экспериментально проверить точность этого допущени что особенно важно для оценки точности найденных ионных радиусо Подобную проверку можно провести путем сравнения результатов поляро графирования одних и тех же металлов в различных смешанных ра творителях. С этой целью и было проведено настоящее исследовани полярографических характеристик таллия, кадмия и цинка в водноспи товом (CH_3OH) и водноацетоновом растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как для проверки уравнения (2) необходимо иметь результаты полярограф рования простых ионов, в качестве индифферентного электролита была выбрана азотн кислая соль (0.01 *M* NH_4NO_3). Низкая концентрация фона позволяла с достаточн точностью вычислять коэффициенты активности ионов металлов (f_s) при помош уравнения Дебая, которое для 25° С и ионной силы 0,02 имеет вид

$$\lg f_s = -35{,}4\ \frac{n^2}{\varepsilon^{3/2}}. \qquad (\ldots$$

Водноспиртовый и водноацетоновый растворы готовились из абсолютных CH_3OH CH_3COCH_3, полученных по методике, описанной в работе [6]. Все металлы поляр графировались в водном и 20, 45 и 65% смешанных растворителях (% объемн. В каждом растворителе исследовались 5—6 концентраций металлов в интервале пр мерно 0,2—0,9 ммол/л. Во всех опытах применялся один и тот же капилля с характеристикой $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}36$ мг$^{2/3}$ сек.$^{-1/2}$. Электродом сравнения служил 1 каломельный электрод. Температура измерений 25±0.3° С. Полярографическая ячейк установка для снятия полярограмм, методика удаления кислорода описаны в пред дущих работах [1, 2]. Чтобы исключить комплексообразование, особое внимание был обращено на предотвращение проникновения хлор-ионов из электрода сравнени в исследуемый раствор. При нахождении истинных значений потенциалов полуволн и проверки обратимости процесса электровосстановления путем построения график

$$\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i},$$

учитывалась поправка на омическое падение напряжения.

Результаты полярографирования таллия, кадмия и цинка в во водноспиртовом (CH_3OH) и водноацетоновом растворителях в присутстви 0,01 *M* NH_4NO_3 представлены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2 и 3.

Как видно из рисунков (см. рис. 1, 2 и 3), при всех исследованнь концентрациях метилового спирта и ацетона (20, 45 и 65%) имеет мес пропорциональность между диффузионным током и концентрацией металл При этом константа диффузионного тока (k_s) менялась с изменение содержания неводного растворителя (табл. 1 и 2), сильно снижаясь п переходе от воды к 20%-ному смешанному растворителю. При бо́льших соде жаниях неводного растворителя изменения константы диффузионно тока невелики.

Найденные угловые коэффициенты прямых $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ для Tl, Cd Zn в водноспиртовых растворах и Tl и Cd в водноацетоновых раствор (табл. 1 и 2) оказались близкими к теоретическому $2{,}3\ \frac{RT}{nF}$, что свид тельствует об обратимости процесса электровосстановления. В то время из угловых коэффициентов прямых $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ для Zn в водн ацетоновых растворах (табл. 2) следует, что процесс электровосстановлен Zn в данном случае протекает необратимо.

Полярографические характеристики Tl, Cd и Zn в водноспиртовых (CH_3OH) растворах 0,01 M NH_4NO_3

% объемн. CH_3OH	Tl					Cd					Zn				
	$\varphi_{1/2}$ V	k_s μA/мМ/л	$(\varphi_{1/2})_{испр}$ V	$(k_s)_{испр}$	Угловые коэфф. $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$	$\varphi_{1/2}$ V	K_s μA/мм/л	$(\varphi_{1/2})_{испр}$ V	$(k_s)_{испр}$	Угловые коэфф. $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$	$\varphi_{1/2}$ V	k_s μA/мМ/л	$(\varphi_{1/2})_{испр}$ V	$(k_s)_{испр}$	Угловые коэфф. $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$
0	—0,476	3,38	—0,442	3,38	0,058	—0,602	3,98	—0,578	3,98	0,031	—1,029	3,94	—1,005	3,94	0,031
20	—0,459	2,56	—0,431	3,09	0,058	—0,588	3,41	—0,565	4,11	0,027	—1,019	3,33	—0,996	4,02	0,030
45	—0,448	2,43	—0,421	3,23	0,058	—0,580	3,01	—0,557	4,00	0,029	—1,010	2,91	—0,987	3,87	0,031
65	—0,443	2,47	—0,415	3,15	0,058	—0,577	3,05	—0,551	3,88	0,028	—1,005	2,87	—0,980	3,65	0,031

Таблица 2

Полярографические характеристики Tl, Cd и Zn в водноацетоновых растворах 0,01 M NH_4NO_3

% объемн. CH_3COCH_3	Tl					Cd					Zn			
	$\varphi_{1/2}$ V	k_s μA/мМ/л	$(\varphi_{1/2})_{испр}$ V	$(k_s)_{испр}$	Угловые коэфф. $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$	$\varphi_{1/2}$ V	k_s μA/мМ/л	$(\varphi_{1/2})_{испр}$ V	$(k_s)_{испр}$	Угловые коэфф. $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$	$\varphi_{1/2}$ V	k_s μA/мМ/л	$(\varphi_{1/2})_{испр}$ V	Угловые коэфф. $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$
0	—0,476	3,38	—0,442	3,38	0,058	—0,602	3,98	—0,578	3,98	0,031	—1,029	3,94	—1,005	0,031
20	—0,458	2,72	—0,429	3,16	0,058	—0,590	3,50	—0,567	4,05	0,031	—1,040	3,77	—1,016	0,050
45	—0,445	3,09	—0,412	3,79	0,060	—0,584	3,47	—0,558	4,25	0,031	—1,058	3,18	—1,034	0,060
65	—0,428	2,68	—0,396	3,00	0,056	—	3,57	—	4,00	—	—1,025	3,11	—0,997	0,056

Для проверки уравнения (2) вычислялись $(\varphi_{1/2})_{испр} = \varphi_{1/2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{k_s}{f_s}$ (табл. 1 и 2). При этом коэффициент активности f_s, как функция диэлектрической постоянной, находился по уравнению (3). Диэлектрические постоянные водноспиртовых и водноацетоновых растворов брались из справочника [7]. Зависимости исправленных потенциалов полуволны $(\varphi_{1/2})_{испр}$ от величины, обратной диэлектрической постоянной ($1/\varepsilon$), представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, для Tl, Cd и Zn в водноспиртовом (CH_3OH) растворителе и для Tl и Cd в водноацетоновом растворителе имеет место линейная зависимость между $(\varphi_{1/2})_{испр}$ и $1/\varepsilon$.

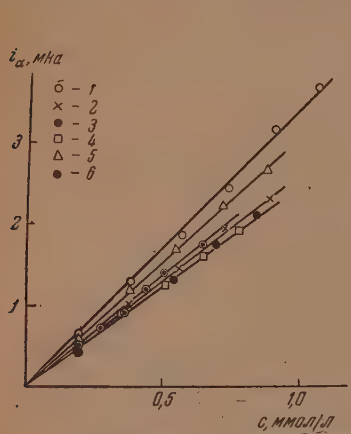


Рис. 1. Зависимость диффузионного тока от концентрации таллия. 1—H_2O; 2 — 20% CH_3OH; 3 — 45% CO_3OH; 4 — 65% CH_3OH; 5 — 45% $(CH_3)_2CO$; 6 — 65% $(CH_3)_2CO$

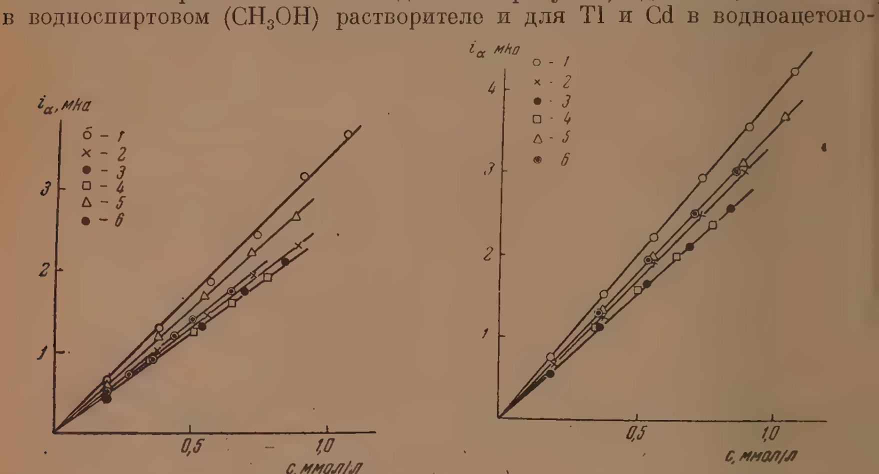


Рис. 2. Зависимость диффузионного тока от концентрации кадмия. 1 — H_2O; 2 — 20% CH_3OH; 3— 45% CH_3OH; 4 — 65% CH_3OH; 5 — 20% $(CH_3)_2CO$; 6 — 45% $(CH_3)_2CO$

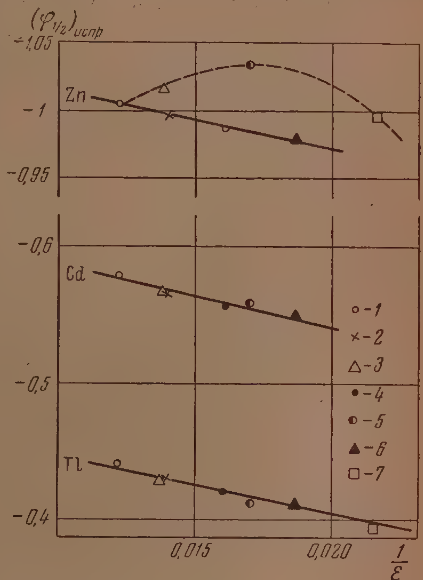
Таким образом, на основе полярографического исследования водноспиртовых (CH_3OH) и водноацетоновых растворов Tl, Cd и Zn, как и путем аналогичного исследования водноспиртовых (C_2H_5OH) растворов [4, 5], можно прийти к выводу о правильности уравнения А. И. Бродского. Найденные из угловых коэффициентов прямых $(\varphi_{1/2})_{испр} - 1/\varepsilon$ ионные радиусы получились равными: $a_{Tl^+} = 1,8$Å; $a_{Cd^{++}} = 3,2$Å и $a_{Zn^{++}} = 3,4$Å. Из сравнения ионных радиусов, полученных путем полярографического исследования трех различных смешанных растворителей (табл. 3), следует, что в случае Tl и Cd выбор неводного растворителя практически не влияет на найденную величину ионного радиуса. Совпадение ионных радиусов является результатом совпадения соответствующих угловых коэффициентов прямых $(\varphi_{1/2})_{испр} - 1/\varepsilon$. Последнее же возможно при крайне незначительном межфазовом потенциале на границах соответственно 0,01 M NH_4NO_3, в 20% CH_3OH (C_2H_5OH, CH_3COCH_3), 45% CH_3OH (C_2H_5OH, CH_3COCH_3) и 65% CH_3OH (C_2H_5OH, CH_3COCH_3), с одной стороны, и $1N$ KCl в H_2O, с другой стороны.

Таблица 3

Смешанный растворитель	a_{Tl^+} Å	$a_{Cd^{++}}$ Å	$a_{Zn^{++}}$ Å
$H_2O + CH_3OH$	1,8	3,2	3,4
$H_2O + C_2H_5OH$	1,9 [4]	3,1 [4]	2,8 [5]
$H_2O + CH_3COCH_3$	1,8	3,2	—

Полученное совпадение величин ионных радиусов также говорит том, что добавление неводного растворителя к H_2O не приводило аметным изменениям в размерах сольватных оболочек ионов таллия адмия. Как будет показано ниже, аналогичный вывод получается ри рассмотрении изменения констант диффузионного тока с концент- ией неводного растворителя.

Полярографическое исследование водноспиртовых (CH_3OH) растворов не привело к такой же величине ионного радиуса, как аналогичное ледование в присутствии этилово- спирта [5]. В первом случае ный радиус получился большим л. 3). Различие в найденных ных радиусах превышает ошибку та. К сожалению, из-за необра-



3. Зависимость диффузионного то- от концентрации цинка. 1 — H_2O; 20% CH_3OH; 3 — 45% CO_3OH; 65% CH_3OH; 5 — 20% $(CH_3)_2CO$; 6 — 65% $(CH_3)_2CO$

Рис. 4. Зависимость $(\varphi_{1/2})_{испр}$ — $1/\varepsilon$. 1—H_2O; 2—20% CH_3OH; 3—20% $(CH_3)_2CO$; 4 — 45% CH_3OH; 5 — 45% $(CH_3)_2CO$; 6 — 65% CH_3OH; 7 — 65% $(CH_3)_2CO$

ости процесса электровосстановления Zn из водноацетонового раство- еля, мы не смогли получить для сравнения еще одно значение нного радиуса. Тем не менее ясно, что полученное расхождение ычисленных ионных радиусах Zn не связано с влиянием межфазового енциала. Причина этого расхождения может быть раскрыта при даль- шем полярографическом исследовании Zn в других смешанных рас- рителях. Интересно отметить, что, как и следовало ожидать, между равленным потенциалом полуволны $(\varphi_{1/2})_{испр}$ Zn в водноацетоновых творах и величиной, обратной диэлектрической постоянной ($1/\varepsilon$), ли- ной зависимости не существует (рис. 4). Это и понятно, так как внение (2) справедливо только при обратимом электровосстановлении аллов.

Перейдем к рассмотрению констант диффузионного тока (k_s) Tl, Cd Zn в исследованных растворах. Если справедлив отмеченный выше вод, что с добавкой изученных нами неводных растворителей к воде оть до концентрации неводного растворителя $\leqslant 65\%$ не происходит етных изменений в размерах сольватных оболочек ионов, то можно идать, что наблюдавшиеся изменения констант диффузионного тока онцентрацией неводного растворителя (табл. 1 и 2) обусловлены ько изменением вязкости растворов. Связь между константой диф- зионного тока данного вещества и вязкостью раствора может быть

приближенно описана при помощи уравнения Ильковича — Стокса — Эйнштейна [8]:

$$k_s \sqrt{\eta} = \text{const}, \quad (4$$

где η — коэффициент вязкости раствора.

Уравнение (4) дает возможность найти исправленные на вязкост константы диффузионного тока

$$(k_s)_{\text{испр}} = k_s \sqrt{\eta / \eta_{H_2O}}, \quad (5$$

которые не должны изменяться с изменением концентрации неводног растворителя. При этом, конечно, имеется в виду, что единственно причиной изменения константы диффузионного тока является изменени вязкости раствора. Мы произвели вычисления $(k_s)_{\text{испр}}$ для Tl, Cd и Z (табл. 1 и 2) по уравнению (5), использовав вязкость водноспиртовог (CH_3OH) [9] и водноацетонового [10] растворов. Влиянием фона на вяз кость можно было пренебречь из-за малой концентрации последнег (0,01*M*). Приведенные в табл. 1 и 2 $(k_s)_{\text{испр}}$ в большинстве случае практически не менялись с изменением концентрации неводного раств рителя. Среднее отклонение $(k_s)_{\text{испр}}$ от постоянного значения, наприме для Tl, Cd и Zn в $H_2O + CH_3OH$ и Cd в $H_2O + CH_3COCH_3$ не превышал ошибки измерения константы диффузионного тока (2—3%). Отсюда сле дует, что сделанный ранее вывод о неизменности размеров сольватны оболочек ионов Tl и Cd в изученных смешанных растворителях под тверждается также характером изменения констант диффузионного то этих ионов с изменением концентрации неводного растворителя.

ВЫВОДЫ

1. Путем полярографического исследования простых ионов Tl, Cd Zn в водноспиртовом (CH_3OH) и ионов Tl и Cd в водноацетоновом ра творителях подтверждена правильность уравнения А. И. Бродского, опи сывающего зависимость нормального потенциала от диэлектрическо постоянной раствора. Аналогичный вывод был получен ранее [4, 5] пр полярографическом изучении данных металлов в присутствии этилово спирта.

2. Найденные при помощи уравнения А. И. Бродского ионные радиус ($a_{Tl^+} = 1{,}8$ Å и $a_{Cd^{++}} = 3{,}2$ Å) очень хорошо согласуются с полученным для тех же металлов при исследовании смешанного растворителя, соде жащего этиловый спирт [4]. Ионный радиус Zn ($a_{Zn^{++}} = 3{,}4$ Å) получило бо́льшим, чем при изучении Zn в $H_2O + C_2H_5OH$ [5].

3. Совпадение ионных радиусов Tl и Cd, вычисленных из результ тов полярографического исследования металлов в трех различных см шанных растворителях ($H_2O + CH_3OH$, $H_2O + C_2H_5OH$ и $H_2O + CH_3COO$ при концентрации неводного растворителя $\leqslant 65\%$, свидетельствует о край незначительном межфазовом потенциале на границе с водным электрод сравнения.

4. Показано, что с добавкой CH_3OH и CH_3COCH_3 к H_2O вплоть концентрации неводного растворителя 65% не происходит заметно изменения в размерах сольватных оболочек ионов Tl, Cd и Zn ($H_2O + CH_3OH$) и Tl и Cd ($H_2O + CH_3COCH_3$).

5. При помощи уравнения Ильковича — Стокса — Эйнштейна устано лено, что причиной изменения констант диффузионного тока Tl, Cd и с концентрацией неводного растворителя является изменение вязкос исследованных растворов.

6. Показана обратимость электровосстановления Tl, Cd и Zn ртутном капельном электроде из водноспиртовых (CHO_3H) растворов

Cd — из водноацетоновых растворов. Процесс электровосстановления з водноацетонового раствора протекает необратимо.

Кишиневский государственный университет

Поступила 10.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

И. Турьян, Журн. физ. химии, 28, 2129, 1954.
И. Турьян и Э. И. Гринберг, Журн. физ. химии, 28, 2152, 1954.
И. Бродский, Исследования по термодинамике и электрохимии растворов, 930.
Л. Маркман и Я. И. Турьян, Журн. общ. химии, 10, 1715, 1952.
Б. Кучкарев, А. Н. Иващенко, Я. И. Турьян, ДАН УзССР, 6, 7, 1951.
Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ИЛ т.I,149,154,1951.
хническая энциклопедия, Справочник, IV, 296, 1930.
М. Кольтгофф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948.
равочник химика, III, 420, 1952.
ехническая энциклопедия, Справочник, X, 104, 1933.

РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. Н. Дрозин

Метод расчета энтропий кристаллических соединений, основанный применении схемы аддитивности, требует знания величины энтропи отдельных ионов. Для определения этой величины Латимер [1] предложи уравнение

$$S_i = {}^3/_2 R \ln A - 0{,}94, \quad ($$

где A — атомный вес; R — газовая постоянная.

Позже этот же автор, учтя кроме массы размер и заряд ионов, состави таблицы энтропий положительных и отрицательных ионов. К сожалени в его более поздней работе [2] не приводится метод расчета энтропий пол жительных ионов с учетом поправок на размер и заряд ионов. Умест будет отметить, что А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский [3] рассч тывают энтропию ионов по уравнению:

$$S_i = {}^3/_2 R \ln A - 1{,}5 \frac{z^2}{r}, \quad ($$

где A — атомный вес; z — валентность; r — радиус иона.

В работе Латимера трактуется аддитивная схема расчета энтропи как схема универсальная. Автор полагает, что он может рассчитыва энтропии любого неорганического соединения по рекомендованным значениям для энтропий положительных и отрицательных ионов.

Однако, как видно из табл. 1, для ряда веществ расчетные данные. п лученные с использованием рекомендованных Латимером величин энтр пий положительных и отрицательных ионов, значительно отличаются экспериментальных.

Таблица

Вещество	Энтропия положительного иона по Латимеру в кал/моль·град.	Энтропия отрицательного иона по Латимеру в кал/моль·град.	Расчетная энтропия, найденная по Латимеру, в кал/моль·град.	Энтропия экспериментальная в кал/моль·гр
$PbSiO_3$	15,5	10,5	26,0	28,7 ± 0,3
$PbSO_4$	15,5	17,2	32,7	35,2 ± 0,9
LiOH	3,5	5,0	8,5	12,8 ± 1,0
$MgCO_3$	7,6	11,4	19,0	15,7 ± 0,2
MgF_2	7,6	4,7	17,0	13,68 ± 0,7
$MgSO_4$	7,6	17,2	24,8	21,9 ± 0,2
MnO	10,3	0,5	10,8	14,4 ± 0,6
MnS	10,3	5,0	15,5	18,7 ± 0,4
$HgCl_2$	15,4	8,1	31,7	34,5
Hg_2SO_4	15,4	22,0	52,8	48 ± 0,5
KNO_2	9,2	17,8	27,0	31,8 ± 0,1
Na_2SiO_3	7,5	16,8	31,8	27,2 ± 0,2

При расчете значений энтропий по схеме аддитивности для 27 вещес из 205 получены значительные отклонения. Таким образом, рекоменду мыми Латимером значениями энтропий следует пользоваться с больш осторожностью. В связи с этим представляет интерес получение достато

остоверных данных для энтропии веществ, хотя бы в пределах, значи-ных по объему групп однотипных соединений.

для расчета энтропий положительных и отрицательных одновалентных в в данной работе предлагается принципиально новый метод, осно-ый на электронной структуре элементов. Предполагается, что энтро-положительного или отрицательного иона остается почти посто-й в пределах рассматриваемой группы. Способ расчета можно проде-трировать на определении энтропии иона натрия, имеющего электрон-структуру $|1s^2 2s^2 2p^6|$. Умножаем главное квантовое число на число тронов с данным квантовым числом и суммируем полученные вели-. В результате получаем сумму главных квантовых чисел:

$$E = 1 \cdot 2 + 2 \cdot 2 + 2 \cdot 6 = 18.$$

ринимая, согласно [3], энтропию иона калия равной 10 кал/моль. град стулируя, что энтропия иона калия относится к энтропии любо-ругого одновалентного иона как логарифм суммы главных квантовых (E) иона калия к логарифму соответствующей суммы для интересую-нас иона, получаем $\frac{10}{S_{Na^{\cdot}}} = \frac{\lg 42}{\lg 18}$, где с правой стороны в числителе логарифм суммы главных чисел калия. Отсюда определяется $S_{Na} = 7{,}74$ моль.град.

еличина энтропии иона натрия, рассчитанная по уравнению (2), состав-7,7 кал/моль·град., а согласно Латимеру 7,5 кал/моль·град. Табл. 2 кает энтропии одновалентных положительных ионов и ионов галоидов, итанные по электронной структуре атомов, по уравнению (2) и взятые аботы Латимера [2]. Приведенное сопоставление энтропий однова-ных ионов показывает, что данные по энтропии Li˙, полученные нами, стоверны. То же самое можно сказать об энтропии Au˙, которая рас-на по уравнению (2) работы [3]. Энтропия Fe′, по нашим данным, иден-с энтропией, рассчитанной по уравнению (2); все же, как показывают еты энтропий соединений, наиболее достоверным является значение эн-ий F′, полученное Латимером. Следует отметить, что Латимер считал опии анионов по разности, т. е. отнимая от энтропии соединений опию положительного иона.

Таблица 2

Ионы	Сумма главных квантовых чисел	Энтропия иона по автору в кал/моль·град.	Энтропия иона по [3] в кал/моль·град.	Энтропия элемента в соединениях по [2] в кал/моль·град.
Ag˙	144	13,3	12,0	12,8
Cu˙	72	11,4	10,8	10,8
Au˙	290	15,2	19,1 (?)	15,3
Li˙	2	1,9 (?)	3,3	3,5
Na˙	18	7,7	7,8	7,5
K˙	42	10,0	10,0	9,2
Rb˙	104	12,4	12,3	11,9
Cs˙	184	13,9	13,7	13,6
Tl˙	302	15,3	—	15,4
Hg˙	296	15,2	—	15,4
F′	18	7,7 (?)	7,7 (?)	5,5
Cl′	42	10,0	9,2	9,7
Br′	104	12,4	12,4	11,7
J′	184	13,9	13,8	14,6

табл. 3 собраны данные по энтропиям одновалентных ионов, полу-ые как среднеарифметические из рассчитанных тремя способами зна-й энтропий. Энтропии, отмеченные в табл. 1 знаком вопроса, при ете во внимание не принимались.

Используя средние данные по энтропиям одновалентных ионов, ра считаем известные энтропии галоидных солей одновалентных металло

Таблица 3

Ион	Энтропия в кал/моль·град.	Ион	Энтропия в кал/моль·град.
$Ag^{\cdot}$	12,7	$Cs^{\cdot}$	13,7
$Cu^{\cdot}$	11,0	$Tl^{\cdot}$	15,4
$Au^{\cdot}$	15,2	$Hg^{\cdot}$	15,3
$Li^{\cdot}$	3,4	F'	5,5
$Na^{\cdot}$	7,7	Cl'	9,6
$K^{\cdot}$	10,0	Br'	12,2
$Rb^{\cdot}$	12,2	J'	14,1

Для 19 веществ из 22 разница расчетных и экспериментальных знач ний энтропий меньше, чем 1 кал/моль·град. (табл. 4); энтропии трех в ществ рассчитаны с точностью до 1—2 кал/моль·град.

Таблица 4

Вещество	Энтропия, рассчитанная по аддитивности ионов в кал/моль·град.	Энтропия экспериментальная в кал/моль·град.	$S_{расч} - S_{эксп}$ в кал/моль·град.
LiCl	13,0	13,9 ± 0,5	—0,9
NaCl . . .	17,3	17,3 ± 0,3	0,0
KCl	19,6	19,76 ± 0,07	—0,16
NaBr . . .	19,9	20,0 ± 0,5	—0,1
KBr	22,2	22,6 ± 0,5	—0,4
LiF	8,9	8,32 ± 0,08	+0,58
NaF	13,2	13,1 ± 0,5	+0,1
NaJ	21,8	21,8 ± 0,5	0,0
KJ	24,1	24,1 ± 0,5	0,0
AgBr . . .	24,9	25,6 ± 1,0	—0,7
RbCl . . .	21,8	21,2 ± 1,0	+0,6
CuCl . . .	20,6	20,8 ± 1,0	—0,2
CuBr . . .	23,2	22,8 ± 1,0	+0,4
CuJ	25,1	23,1 ± 0,3	+2,0
AgCl . . .	22,3	23,0 ± 0,1	—0,7
AgBr . . .	24,9	25,6 ± 1,0	—0,7
AgJ	26,8	27,6 ± 0,4	—0,8
HgCl . . .	24,9	23,5 ± 0,5	+1,4
HgBr . . .	27,5	26,6 ± 0,5	+0,9
TlCl	25,0	26,5 ± 1,0	—1,5
TlBr . . .	27,6	26,8	+0,8
TlJ	29,5	29,9 ± 1,0	—0,4

ВЫВОДЫ

1. Предложен принципиально новый метод расчета энтропии одн валентных ионов, основанный на связи энтропии с электронной структу рой ионов.

2. Рекомендованы наиболее достоверные значения энтропий однов лентых ионов для расчета одно-одновалентных соединений.

Всесоюзный институт
содовой промышленности
Харьков

Поступила
24.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 818, 1921.
2. Latimer, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1480, 1951.
3. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Журн. физ. хими 22, 1271, 1948.
4. В. А. Киреев, Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 194 стр. 181.

ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛОВОЙ ЖИДКОСТИ

Г. С. Шимонаев и И. В. Рожков

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛОВОЙ ЖИДКОСТИ

Исследованию влияния этиловой жидкости или тетраэтилсвинца* на исление углеводородов молекулярным кислородом посвящено небольое число работ [1—4]. Из этих работ следует, что этиловая жидкость трапэтилсвинец) ускоряет жидкофазное окисление углеводородов [1, 2], ри окислении углеводородов в присутствии этиловой жидкости наблюется образование осадка соединений свинца. Добавка антиокислителей рмозит реакцию образования осадка [3,4].

Изучалось также влияние тетраэтилсвинца на промежуточные продук окисления — перекиси [5, 6]. В этих работах было показано, что тетраилсвинец оказывает различное влияние на распад перекисей. Отмечал ускоренный распад одних (гидроперекись тетрагидронафтила, гидрорекись этила, диэтилперекись, перекись бензоила, бимолекулярная перекись ацетона) и торможение распада других перекисей (оксиметилперекись трагидронафтила, тримолекулярная перекись ацетона).

Приведенными данными исчерпываются сведения о влиянии этиловой идкости на процесс окисления углеводородов в жидкой фазе.

В настоящей статье описываются результаты исследования кинетики идкофазного окисления некоторых углеводородов в присутствии этилоой жидкости; сделана попытка объяснения механизма процесса.

Метод исследования. Углеводороды окислялись в запаянных стеклянных пулах. В ампулу объемом 250 см³ наливалось 50 мл углеводорода, содержащего 6 вес.% этиловой жидкости Р-9. Ампула в течение 30 мин. охлаждалась льдом, сле чего запаивалась.

Окисление углеводородов производилось кислородом воздуха, при температуре 0°С. По окончании заданного времени окисления ампула снова в течение 30 мин. лаждалась льдом, после чего при помощи газовой бюретки замерялось количество слорода, израсходованного на окисление за время опыта.

Окисление углеводородов, содержащих этиловую жидкость, сопровождалось уменьением концентрации тетраэтилсвинца и образованием серого порошкообразного адка соединений свинца. Количественное определение образовавшегося осадка произдилось по содержанию в нем свинца. С этой целью осадок отфильтровывался, промылся петролейным эфиром и растворялся в слабой азотной кислоте. Раствор досуха паривался. Азотнокислый свинец, образовавшийся в осадке, переводился в уксуснослый и оттитровывался молибденовокислым аммонием. Конец титрования опрелялся по капельной реакции на таннин. Найденное количество свинца в осадке переитывалось на тетраэтилсвинец и выражалось в молях тетраэтилсвинца на моль окиляемого углеводорода.

В окисленных углеводородах определялось также содержание активного кислода (перекисное число). Определение производилось по бихроматному методу [7].

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛОВОЙ ЖИДКОСТИ

По описанной методике окислялись следующие углеводороды: н-гепан, 2,2,4-триметилпентан, метилциклогексан, этилциклогексан, толуол, тилбензол и смесь н-октана (72,8%) с н-октенами (27,2%. Последняя была

* В этиловой жидкости содержится, в зависимости от сорта, от 54 до 63 вес. % траэтилсвинца.

выделена из фракции бензина, полученного синтезом из окиси углерода и водорода. Взятые для исследования углеводороды выкипали в пределах 1°С.

Результаты опытов по окислению углеводородов представлены на рис. 1, 2 и 3, на которых показана зависимость поглощения кислорода (рис.1), степени разложения тетраэтилсвинца (рис. 2) и содержания активного кислорода (рис. 3) от времени окисления.

Из этих рисунков видно, что процесс жидкофазного окисления углеводородов в присутствии этиловой жидкости характеризуется наличием определенного индукционного периода. Окончание индукционного периода фиксируется по поглощению кислорода, появлению в окисляемом углеводороде перекисных соединений и осадков соединений свинца. Изменение

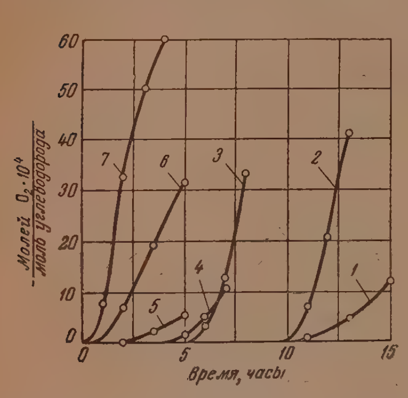


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода при окислении; *1* — н-гептана; *2* — 2,2,4 триметилпентана; *3* — метилциклогексана; *4* — этилциклогексана; *5* — толуола, *6* — этилбензола и *7* — смеси н-октана и н-октенов

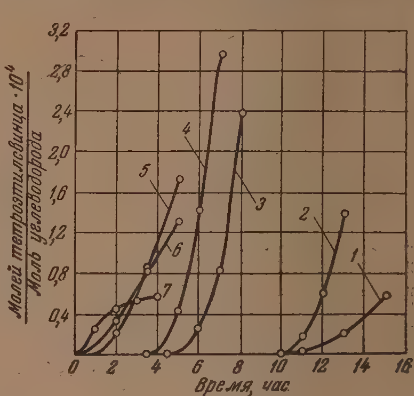


Рис. 2. Кинетика образования осадка соединений свинца при окислении: (*1* — н-гептана; *2* — 2,2,4-триметилпентана; *3* — метилциклогексана; *4* — этилциклогексана, *5* — толуола; *6* — этилбензола и *7* — смеси н-октана и н-октенов

всех трех определяемых компонентов реакции начинается практически одновременно.

Окисленные углеводороды различаются по длительности индукционного периода. Наибольший индукционный период наблюдается при окислении парафиновых углеводородов н-гептана и 2,2,4-триметилпентана. Несколько меньшим индукционным периодом характеризуются нафтеновые углеводороды — метилциклогексан и этилциклогексан. Далее следуют ароматические — толуол, этилбензол и, наконец, смесь углеводородов, содержащая углеводород с алифатической двойной связью — смесь н-октана и н-октенов. Длительность индукционного периода нафтеновых и ароматических углеводородов сокращается с ростом числа углеродных атомов в боковой цепи (метилциклогексан—этилциклогексан, толуол—этилбензол).

Скорость окисления углеводородов по окончании индукционного периода также различна. Из наклона кинетических кривых к оси абсцисс видно, что наибольшей скоростью окисления характеризуются нафтеновые углеводороды.

Кинетические кривые поглощения кислорода и образования осадков соединений свинца в начальный период окисления имеют экспоненциальный характер. Эти кривые достаточно хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах. Изменение поглощения кислорода и образование осадка в начальный период окисления описываются уравнением вида:

$$y = Ae^{-\varphi/\tau}, \quad (1)$$

y — количество поглощенного кислорода или образовавшегося осад- оединений свинца, τ — время окисления, A и φ — постоянные коэф- иенты.

Характер кинетических кривых: поглощение кислорода — время и центрация перекисей — время, свидетельствует о том, что в каждый ый момент времени нарастание концентрации перекисей (P) про- дит пропорционально изменению поглощения кислорода. Матема- ски эта зависимость может быть выражена уравнением:

$$\frac{dy}{d\tau} = kP. \qquad (2)$$

Подобная зависимость между поглощением кислорода и концентрацией кисей наблюдалась при окислении смазочных масел [8].

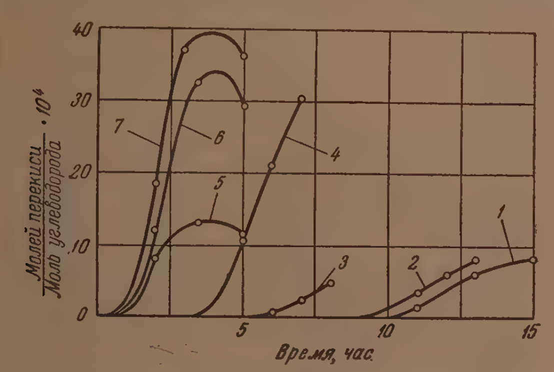


Рис. 3. Кинетика образования перекисей при окислении: 1 — н-гептана, 2 — 2, 2, 4 — триметил пентана, 3 — метилциклогексана; 4 — этилциклогексана, 5 — толуола, 6 — этилбензола и 7 — смеси н-октана и н-октенов

Из уравнений (1) и (2) следует, что

$$y = k\int_0^{\tau} P d\tau = Ae^{-\varphi/\tau}. \qquad (3)$$

Если зависимость [3] справедлива, то графическое интегрирование ки- ческой кривой концентрация перекисей — время даст новую кривую, рая должна описываться уравнением (1).

На рис. 4 приведены полулогарифмические анаморфозы интегральной ой концентрация перекисей — время. Как видно из рис. 4, графиче- интегрирование кривых концентрация перекисей — время дает кри- описывающиеся уравнением (1). Следовательно, изменение концен- ии перекисей действительно описывается уравнением (3), откуда сле- , что

$$P = (B/\tau^2)\, e^{-\varphi/\tau}, \qquad (4)$$

P — концентрация перекисей, τ — время окисления, B и φ — постоян- коэффициенты.

Выше было показано, что кинетика образования осадка соединений ца при окислении углеводородов в присутствии этиловой жидкости ывается тем же уравнением (1), что и кривая поглощения кислорода я.

Очевидно, что между изменением концентрации перекисей и количе- м образующегося осадка соединений свинца или разложением тетра-

этилсвинца также существует зависимость, выражающаяся уравнение (2).

Судя по найденным закономерностям и по характеру кинетически кривых (рис. 5), процесс окисления углеводородов, содержащих этилову жидкость, в начальный момент имеет сходство с последовательной реак цией.

Полученные результаты исследования кинетики жидкофазного окис ления углеводородов, содержащих этиловую жидкость, позволяю высказать следующие соображения о механизме окисления в начально стадии.

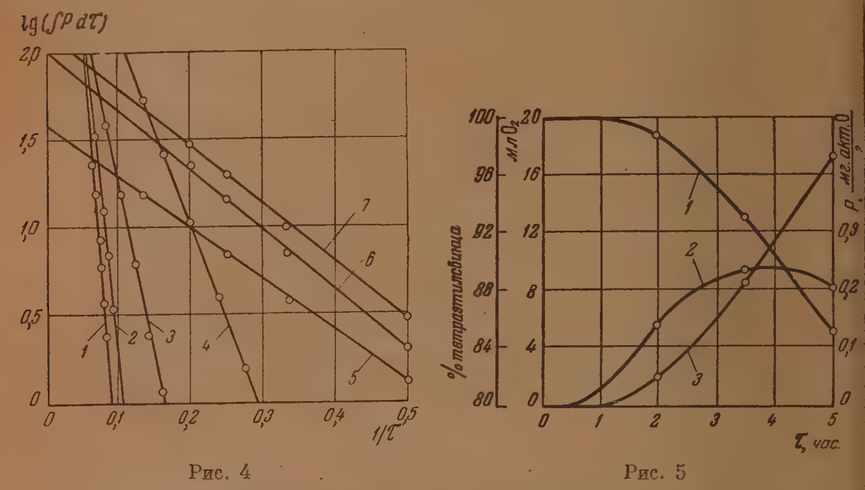


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Полулогарифмические анаморфозы интегральных кривых «концентрация перекисей — время», полученных при окислении: *1* — н-гептана, *2* — 2, 2, 4 — триметилпентана, *3* — метилциклогексана, *4* — этилциклогексана, *5* — толуола, *6* — этилбензола и *7* — смеси н-октана и н-октенов

Рис. 5. Кинетика исследуемых компонентов реакции окисления толуола, содержащего этиловую жидкость. *1* — концентрация кислорода в ампуле в процентах от исходной, *2* — перекисное число в миллиграммах активного кислорода на грамм углеводорода, *3* — процент распада тетраэтилсвинца, вычисленный по содержанию свинца в осадке

Выше отмечалось, что этиловую жидкость (тетраэтилсвинец) можн рассматривать как положительный катализатор жидкофазного окислени углеводородов. Вероятно, что это свойство этиловой жидкости связан со способностью содержащегося в ней тетраэтилсвинца распадаться образованием свободных радикалов [9]

$$Pb(C_2H_5)_4 \rightarrow Pb(C_2H_5)_3^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot}.$$

Образующиеся в результате распада тетраэтилсвинца радикал являются начальными центрами реакции окисления. Они могут вступат в обменные радикальные реакции:

$$C_2H_5^{\cdot} + R - H \rightarrow C_2H_6 + R^{\cdot},$$
$$Pb(C_2H_5)_3^{\cdot} + R - H \rightarrow (C_2H_5)_3PbH + R^{\cdot}.$$

С кислородом этильные радикалы и радикалы, образующиеся в р зультате обменной реакции, образуют перекисные радикалы и гидропере киси:

$$R^{\cdot} + O = O \rightarrow R - O - O^{\cdot},$$
$$R - O - O^{\cdot} + R' - H \rightarrow R - O - OH + R'.$$

оследние, в свою очередь, взаимодействуют с тетраэтилсвинцом с обра-зованием соответствующих кислородсодержащих соединений свинца.

Реакция взаимодействия тетраэтилсвинца с гидроперекисью, возможно, отекает по уравнению:

$$Pb(C_2H_5)_4 + R-O-OH \rightarrow Pb(C_2H_5)_3OH + R-O-C_2H_5$$

и

$$Pb(C_2H_5)_4 + R-O-OH \rightarrow Pb(C_2H_5)_3OR + C_2H_5OH.$$

Трехалкильные соединения свинца $Pb(C_2H_5)_3OH$ $Pb(C_2H_5)_3OR$ раство-римы в углеводородах [10]. В результате вторичного взаимодействия их соединений с перекисями образуются диалкильные соединения свин- типа $(C_2H_5)_2Pb(OH)_2$, $(C_2H_5)_2Pb(OR)_2$ или $(C_2H_5)_2Pb(OR)(OH)$, кото-ые, вследствие плохой растворимости в углеводородах, выпадают в садок.

В условиях реакции окисления углеводородов тетраэтилсвинец или родукты его распада могут вступать в реакцию взаимодействия с актив-ыми соединениями, присутствующими в углеводородах (галоидные сое-динения, входящие в состав этиловой жидкости, сернистые соединения, рисутствующие в бензинах).

Этим, повидимому, объясняется отмеченное исследователями присут-ствие галоидных и сернистых соединений в осадке, образующемся при кислении этилированных бензинов [3, 4, 11].

В работах [3, 12] было показано, что элементарный состав осадков в начительной степени зависит от условий окисления.

Элементарный состав осадков, образовавшихся при окислении этили-рованных бензинов, в ряде случаев удовлетворяет формуле $(C_2H_5)_2Pb(OH)_2$.

Таким образом механизм жидкофазного окисления углеводородов, со-держащих этиловую жидкость, может быть представлен следующей схемой: генерация начальных центров реакции окисления — радикалов, обра-зующихся в результате распада молекул тетраэтилсвинца; б) развитие цепной реакции окисления углеводородов с образованием гидроперекисей; в) взаимодействие тетраэтилсвинца с перекисями с образованием диал-кильных соединений свинца, выпадающих в осадок.

ВЫВОДЫ

1. Окисление углеводородов в присутствии этиловой жидкости начи-нается по истечении определенного индукционного периода, длительность которого для разных углеводородов различна. По окончании индукционного периода происходит заметное поглощение молекулярного кислорода, об-разование органических перекисных соединений и осадка соединений свинца.

2. Изменение в начальный период окисления количества поглощен-ного кислорода и образовавшегося осадка соединений свинца происходит по экспоненциальному закону и описывается общим уравнением вида $y = Ae^{-\varphi\tau}$. Между количеством поглощенного кислорода и образовавше-гося осадка соединений свинца, с одной стороны (y), и концентрацией перекисных соединений — с другой (P), существует зависимость

$$y = k\int_0^\tau P\,d\tau.$$

3. Исходя из анализа кинетических закономерностей, найдено, что образование осадка соединений свинца при окислении углеводородов в присутствии этиловой жидкости является следствием взаимодействия тетра-этилсвинца с образующимися в процессе окисления гидроперекисями углеводородов.

Поступила
14.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн, Окисляемость минеральных масел, Гостоптехиздат, 1946.
2. С. Э. Крейн, Стабилизация турбинных и трансформаторных масел, Госэнергоиздат, 1948.
3. G. Roberti, E. Pipparelli, a. A. Simonetti, Ricerca Sci., 9, 11, 689, 1938.
4. E. L. Walters a. C. J. Busso, Ind. Eng. Chem., 41, 5, 907, 1949.
5. К. И. Иванов, В. В. Савинова и Е. Г. Михайлова, ДАН, 25, 1, 1939.
6. Ф. И. Березовская и Е. К. Варфоломеева, Журн. физ.химии, 14, 936, 1940.
7. E. M. Tanner a. T. F. Broun, Journ. Inst. Petr., 32, 270, 1946.
8. Г. Деннсон и П. Конди, Окисляемость смазочных масел, ВЭТИ, ЦНИМТ-нефть, 1947.
9. В. В. Коршак и Г. С. Колесников, Тетраэтилсвинец, Госхимиздат, 1946.
10. G. Calingaert и др., Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 11, 1948.
11. O. Widmaier, Br. Chem., 34, 5—6, 83, 1953.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ РАСТВОРА НА ПРЕДЕЛЬНОЕ ПЕРЕСЫЩЕНИЕ

С. В. Горбачев и А. В. Шлыков

Многочисленные исследования, посвященные изучению вопроса о оздействии дисперсных примесей на процесс кристаллизации пересыщеных растворов и расплавов, позволяют утверждать, что при обычных словиях очистки растворов и расплавов процесс кристаллизации наинается на дисперсных примесях. Конечно, непрерывное охлаждение астворов солей может привести к их кристаллизации только в том лучае, если растворимость соли понижается с понижением температуры. рисутствие в растворе наряду с дисперсными примесями растворенных еществ может влиять на численную величину предельного пересыщения е только за счет изменения растворимости соли [1]; не исключена возможость и того, что кристаллизация растворенного вещества определяется аличием в растворе небольших количеств посторонних ионов, как это меет место в случае раствора K_4MnCl_6 [2], кристаллизующегося только присутствии ионов Pb^{++}.

Величина предельного пересыщения в этом случае будет определяться аличием посторонних ионов, и она не будет характерной константой при анной температуре для раствора такой соли.

Методы очистки растворов неорганических солей от растворенных приесей дают возможность получить соли достаточной чистоты, чего нельзя казать относительно методов очистки растворов от дисперсных примесей, е могущих гарантировать полное удаление их из раствора. Однако настоящее время мы имеем достаточно экспериментальных данных, позоляющих разграничить процесс вынужденной кристаллизации соли из е пересыщенного раствора на дисперсных примесях от самопроизвольой ее кристаллизации.

При отсутствии в исследуемом растворе дисперсных и растворенных римесей процесс кристаллизации соли из ее пересыщенного раствора долен происходить самопроизвольно, если только она может вообще кристализоваться при заданных условиях. Самопроизвольный процесс образоания центров кристаллизации должен характеризоваться, как это было оказано В. И. Даниловым [3], отсутствием явлений, связанных с актиацией и дезактивацией примесей, и предельное пересыщение не должно ависеть ни от перегрева раствора от температуры выше той, которая неободима для полного растворения соли, ни от метода очистки раствора т дисперсных и растворенных примесей. При полном удалении дисперсных растворенных примесей исчезают причины, нарушающие естественный од кристаллизации соли из ее пересыщенного раствора.

Условия, осуществление которых дает возможность наблюдать самороизвольное образование центров кристаллизации в расплавах, были олностью разработаны В. И. Даниловым [4] при исследовании кристализации органических веществ и легкоплавких металлов. Кристаллизаия соли из ее пересыщенного раствора может происходить, если исклюить действие кристалликов соли, могущих находиться в микротрещинах осуда [5], как на изоморфных дисперсных примесях, так и на дисперсных римесях, не имеющих структурного сходства с кристаллизующейся из аствора солью.

Многими работами [6—9] показано, что кристаллизация из пересыщенных растворов наступает при значительно меньших пересыщениях в присутствии кристаллов, изоморфных с растворенной солью. Поэтому численная величина предельного пересыщения, определяемая опытом, будет зависеть от наличия в растворе изоморфных примесей, если не будут приняты меры, исключающие попадание их в раствор.

Наличие в пересыщенном растворе соли дисперсных примесей, вызывающих снижение предельного пересыщения, повидимому, связано с явлением адсорбции ионов, облегчающей процесс кристаллизации соли из ее раствора. Снижение предельного пересыщения, как это было показано В. И. Даниловым [4], связано с уменьшением работы образования зародыша на дисперсных примесях по сравнению с той работой, которая необходима для образования их в объеме раствора. Исключить воздействие всякого рода дисперсных и растворенных примесей на процесс кристаллизации соли из ее пересыщенного раствора можно следующими мерами: а) тонкой фильтрацией и многократной перекристаллизацией соли; свободной кристаллизацией соли на дисперсных примесях, оставшихся в растворе после его фильтрации; в) проведением процесса кристаллизации в запаянных ампулах, исключающем попадание в раствор дисперсных примесей; г) тренировкой большого числа ампул и отбором таких, кристаллизация в которых происходит при наиболее низкой температуре.

Перед заполнением ампул исследуемым раствором его целесообразно подвергнуть длительному перегреванию в каком-либо сосуде в условиях, исключающих попадание в него из воздуха механических примесей. Такая обработка раствора влечет уменьшение периода тренировки ампул. Отбор и тренировка ампул обеспечивают устранение явлений, связанных с наличием дисперсных примесей в растворе. Поэтому, для того чтобы выяснить, соответствует ли указанная величина предельного пересыщения $\rho = 0{,}93$ при 30° С для азотнокислого калия при его кристаллизации [10] из пересыщенного раствора действительному предельному пересыщению, возникающему при его самопроизвольной кристаллизации, необходимо : а) выяснить влияние на указанную величину предельного пересыщения степени очистки раствора от дисперсных и растворенных примесей; б) выяснить, всегда ли тренировка ампул, т. е. повторение операций по кристаллизации соли из ее раствора в ампулах, ведет к снижению температуры кристаллизации и в) установить, могут ли дисперсные примеси, не изоморфные с растворенной солью (KNO_3) вызвать снижение предельного пересыщения или, что то же самое, повысить температуру кристаллизации соли из растворов.

Для выяснения влияния указанных факторов на температуру кристаллизации раствора KNO_3 была применена более совершенная методика очистки раствора от дисперсных и растворенных примесей.

После фильтрации водного раствора азотнокислого калия через стеклянный фильтр № 4 и керамическую свечу с верхним диаметром пор в 0,2 μ раствор был подвергнут пятикратной перекристаллизации и затем профильтрован через плотный ультрафильтр. Ультрафильтр готовился путем двукратного нанесения 5% раствора коллодия на внутреннюю поверхность рейхелевской свечи.

Предварительными опытами было установлено, что такой ультрафильтр полностью задерживает частицы гидрозоля $Fe(OH)_3$ и гидрозоль желатины. Согласно указаниям Н. П. Пескова [11] размер коллоидных частиц гидрозоля $Fe(OH)_3$ находится в пределах 20—40 mμ, а размер коллоидных частиц гидрозоля желатины — в пределах 2,3—3,5 mμ. Следовательно, такой ультрафильтр позволяет отделить от раствора KNO_3 частицы механических примесей, размер которых более 4 mμ. Ультрафильтрат кипятился в течение 4 час. и после охлаждения опять был подвергнут ультрафильтрации.

Кипячение и охлаждение раствора проводились с теми же предосторожностями, как и в первых опытах [10]. Полученный ультрафильтрат выпаривался в вакуум-сушилке досуха и после впуска в вакуум-сушилку воздуха, очищенного от пыли пропусканием через слой ваты, сухая соль нагревалась до 200—250°С в течение часа.

Нагревание сухой соли предпринималось с целью удаления из нее органических веществ, попавших из коллодиевой пленки ультрафильтрата в раствор. Сухая соль

орялась и подвергалась повторной пятикратной перекристаллизации из дважды ллированной воды, профильтрованной через керамическую свечу. Осадок после кристаллизации растворялся и подвергался трехкратной фильтрации через свечу. ривание раствора производилось в кварцевой конической колбе. Колба была за-а кварцевой пробкой, к которой была припаяна изогнутая трубка, конец которой закрыт ватой.

После упаривания раствора производилась свободная кристаллизация растворен-оли на механических примесях, при медленном охлаждении раствора соли. Полу-ый раствор отфильтровывался от выпавших кристаллов через керамическую свечу реводился в мерную колбу емкостью в 250 мл. После такой очистки раствор рной колбе упаривался до концентрации $c = 8{,}78$ г-моль/кг. Этим раствором было то 150 чистых ампул с гладкой поверхностью. Заливка ампул производилась в токе уха, очищенного пропусканием через ватный фильтр. Было отобрано 10 ампул, лярно кристаллизующихся в интервале 29,6—30,7°С при условиях охлаждения, анных ранее [10]. Длительная тренировка отобранных ампул не влекла ни к су-ю интервала температуры кристаллизации ампул, ни к снижению средней темпе-ры кристаллизации азотнокислого калия. Средняя температура кристаллизации аждой из ампул, с содержанием азотнокислого калия 8,78 г/моль/кг, оказалась С.

Статистическая обработка 500 определений показывает, что температура кристал-ции 30,0°±0,2° дается с мерой точности $h = 0{,}93$ и средним рассеянием 0,8°.

Из остальных 140 ампул удалось отобрать и вытренировать 17 ампул, кристалли-щихся в интервале 29,6—30,0°С.

Необходимо отметить, что длительность тренировки ампул при таком методе очист-аствора от дисперсных примесей значительно снизилась. Тренировка ампул в этом ае заканчивалась в 2—3 раза быстрее, чем во втором случае, когда ампулы были олнены раствором азотнокислого калия,очищенного по методике, указанной в пре-ущем сообщении [10].

Данные опытов приводят к заключению, что улучшенная методика стки раствора KNO_3 от дисперсных и растворенных примесей не повы-ет предельного пересыщения и возможность отбора ампул, не снижаю-х температуры кристаллизации при тренировке, являются решающими одами в пользу того, что в предыдущих опытах по определению пре-льного пересыщения мы наблюдали спонтанную кристаллизацию, а кристаллизацию на дисперсных примесях, и величина $\rho = 0{,}93$ есть ствительно предельное пересыщение для водного раствора азотнокисло-калия при 30° С. и условиях охлаждения, принятых нами.

Для выяснения влияния дисперсных примесей не изоморфных с раство-ной солью на численную величину предельного пересыщения по ме-ике, указанной в данном сообщении, был очищен водный раствор азотно-слого калия. Этим очищенным раствором с концентрацией KNO_3, = 8,78 г-моль/кг было залито 70 контрольных ампул. В последующие ампул в токе очищенного воздуха был введен при помощи чистой стек-нной соломки порошок активированного угля в качестве неизоморф-й добавки. Ампулы, содержащие активированный уголь, были за-нены раствором азотнокислого калия той же концентрации, как и пер-70 ампул.

Активированный уголь перед введением его в ампулы измельчался в агатовой ступ-затем кипятился в течение часа в дважды дестиллированной и профильтрованной е. После кипячения активированный уголь промывался несколько раз и сушился акуум-сушилке. Сухой активированный уголь прокаливался в течение часа при ° в фарфоровой трубке, обогреваемой электропечью при непрерывной откачке ма-ным насосом. После охлаждения в вакууме в фарфоровую трубку был впущен воз-, очищенный от пыли.

Порошок активированного угля хранился в открытом бюксе в эксикаторе, на дне орого находилась дважды дестиллированная вода.

Из первых 70 ампул было отобрано 6, кристаллизующихся в интер-е 29,6—30,6° С и средней температурой кристаллизации из 50 измере-й, равной 30,0°С.

Из 80 ампул с раствором KNO_3 той же концентрации, в которые был ден порошок активированного угля, было отобрано 6 ампул, регуляр-кристаллизующихся в интервале 32,8—36,8°С.

Попытка сузить и понизить интервал кристаллизации в этих ампула при помощи тренировки не привела к успеху. С этими отобранными амп лами было проведено 50 измерений температуры кристаллизации. Средня температура оказалась равной 34,2°С.

Кроме введения в ампулы порошка активированного угля в чисты водные растворы азотнокислого калия с концентрацией 8,78 г-моль/ вводилась бумажная масс приготовленная из обеззоле ной фильтровальной бумаги

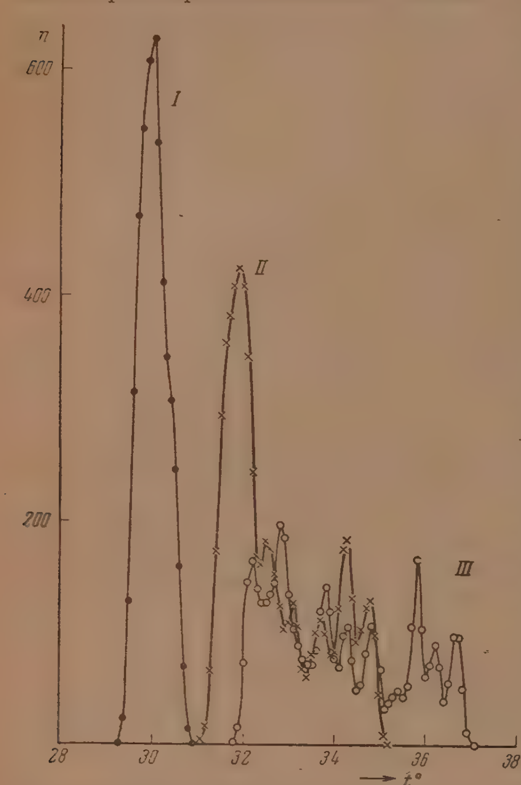


Рис. 1 Статистическое распределение повторных определений температуры кристаллизации раствора KNO_3, по температурам: *I* — для чистых растворов KNO_3; *II* — для растворов KNO_3 с добавкой бумажной массы; *III* — для растворов KNO_3 с добавкой угля

Бумажная масса готовила путем длительного кипячени фильтровальной бумаги в дважд дестиллированной и профильтр ванной воде. Полученная бумаж ная масса три раза промывалас водой. Ампулы после введения них небольшого количества б мажной массы сушились в экси каторе над хлористым кальцие в течение недели.

Из 150 ампул, содержа щих массу и заполненны водным раствором азотноки слого калия, было отобран 8 ампул, кристаллизующихс при наиболее низкой темпе ратуре и в наиболее узко интервале температур. Эт ампулы, как и ампулы, с держащие активированны уголь, не поддавались тре нировке.

Кристаллизация ампул содержащих бумажную мас су, происходила в интервал 31,4—34,9° С. Средняя темпе ратура кристаллизации ока залась равной 32,7°С.

Статистическое распреде ление опытных данных п температурам с точность $t° = \pm 0{,}8°$ показана н рис. 1. Данные 300 измере ний с чистым растворо KNO_3 представлены черными кружками, объединяемыми кривой I Из рисунка видно, что измерения имеют малое рассеяние, и эм пирическая кривая весьма близка к нормальному распределению. Рас пределение 300 измерений температуры кристаллизации в ампулах с бу мажной массой показано на рис. 1 крестиками. Эмпирическая кривая I весьма далека от нормального распределения Гаусса. Результаты 300 опре делений температуры кристаллизации в ампулах с добавками угля пока заны светлыми кружками и объединяются эмпирической кривой III Распределение и в этом случае далеко от нормальной кривой Га усса, а потому численной статистической обработке не поддается Применение в этих случаях функций Пирсона нельзя считать оправдан ным.

Опыты с ампулами, содержащими активированный уголь и бумажну массу, достаточно убедительно говорят о том, что неизоморфные механ

кие примеси повышают температуру кристаллизации или, что то же ое, понижают предельное пересыщение для водных растворов азотнолого калия.

ВЫВОДЫ

1. Несколькими приемами подтверждено, что предельное пересыщение водных растворов KNO_3 $\rho = 0{,}93$ действительно соотвествует границе самопроизвольной кристаллизации из раствора при 30°С и принятых овиях охлаждения.
2. Введение в водный раствор азотнокислого калия активированного я и бумажной массы ведет к снижению предельного пересыщения. снижение предельного пересыщения связано с адсорбцией ионов на ерхности неизоморфных примесей, облегчающей процесс образования сталлических зародышей.

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
Москва
и
Металлургический институт
Жданов (УССР)

Поступила
29.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

М. В. Товбин и С. З. Краснова, Журн. физ. химии, 22, 863, 1949.
П. Эгли, С. Зерфосс, Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии, сб. 1, стр. 51, ИИЛ, М. 1950.
В. И. Данилов, ЖЭТФ, 19, 235, 1949.
В. И. Данилов, Проблемы металловедения и физики металлов, Металлургиздат, М, 1949, стр. 7.
S. Roginski, L. Sena und J. Seldowitch, Sow. Phys., 1, 630, 1932.
M. Volmer, Zs. Elektrochem., 35, 555, 1929.
M. Volmer u. A. Weber, Zs. phys. Chem., 119, 277, 1926.
Stranski u. Kalelew, Zs. phys. Chem., 142, 457, 1933.
П. Д. Данков, Журн. физ. химии, 22, 853, 1946.
А. В. Шлыков и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 29, 607, 1955.
Н. П. Песков, Физико-химические основы коллоидной науки, ОНТИ, 226, 1934.

ОБОСНОВАНИЕ И УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕМЕНОВА—БОДЕНШТЕЙНА

Ю. С. Саясов и А. Б. Васильева

Впервые метод квазистационарных концентраций был указан М. Боденштейном [1] применительно к стационарным реакциям, а в дальнейшем Н. Н. Семеновым [2,3] метод был обобщен и на нестационарны цепные реакции.

Формальная схема метода Н. Н. Семенова заключается в том, что приравниваются нулю производные из концентраций всех активных центров, за исключением одного наиболее «медленного»*, благодаря чему кинетическая система значительно упрощается. Существование наиболе медленного активного центра является только необходимым условием применимости метода. В работе [2] Н. Н. Семеновым даны условия применимости метода для частного случая начальной стадии цепной реакции с тремя активными центрами, описываемой системой трех линейны уравнений с постоянными коэффициентами.

Наибольший интерес, однако, представляет вывод условий применимости метода квазистационарных концентраций для систем нелинейны кинетических уравнений общего вида, описывающих полный ход цепной реакции во времени, так как именно в возможности упрощения таки систем состоит ценность этого метода.

Математическому обоснованию метода квазистационарных концентраций применительно к нелинейным кинетическим системам посвящен много работ ([4—6] и др.), однако эти работы или ограничиваются очен частными случаями (например, [4,5]), или являются математически не строгими [6].

В нашей работе дается обоснование метода квазистационарных концентраций, основанное на следующей простой идее: в системе нелинейных кинетических уравнений общего вида производится замена переменных, в результате чего они приводятся к безразмерной форме, в которой все коэффициенты в правых частях оказываются близкими по порядк ($\lesssim 1$), а при производных в левых частях появляются малые множители возможность приравнивания левых частей нулю (в чем и состоит мето квазистационарных концентраций) анализируется далее при помощи общей теории систем дифференциальных уравнений с малыми параметрами при производных [7—9].

Проведем сначала эти рассуждения применительно к методу Н. Н. Семенова. Будем рассматривать цепные реакции, описываемые системо обыкновенных дифференциальных уравнений, считая что все существенные элементарные процессы являются моно-, би- и тримолекулярными а гибель активных центров на стенках учитывается дополнительным

* Т. е. того, которому отвечает наименьшая константа скорости реакции. Тако наиболее медленный активный центр почти всегда можно выделить, поскольку постоянные k_i скорости реакции для различных активных центров, как правило, сильн различны: $k_i \sim e^{-E_i/RT}$, где E_i — энергии активации, различающиеся обычно н несколько килокалорий.

ками, пропорциональными их концентрациям. Имеем тогда

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_j A_{ij} x_j + \sum_{j,l} B_{ijl} x_j x_l + D_i, \quad i, j = 1, 2, \ldots, n,$$

$$\frac{du_k}{dt} = \sum_j A'_{kj} x_j + \sum_{j,l} B'_{kjl} x_j x_l + D'_k, \quad k = 1, 2, \ldots, m, \tag{1}$$

$$x_i \big|_{t=0} = x_{i0}, \quad u_k \big|_{t=0} = u_{k0}.$$

ь через x_i обозначены концентрации активных центров (валентные кaлы, атомы, а иногда неустойчивые насыщенные молекулы), а через – концентрации исходных веществ, отнесенные к их начальным значе- и, и концентрации инертных продуктов реакции, отнесенные к началь- значению концентрации одного из исходных веществ. Коэффициенты D являются в общем случае билинейными функциями u_k, а коэф- енты B — линейными функциями u_k.

Предположим теперь, что существует медленный активный центр, рому отвечает концентрация x_1. Тогда, вводя новые переменные $\tau = k_1 t$, k_1 — константа скорости реакции для медленного активного центра $\ll k_i \quad (i = 2, \ldots, n)$ *] и $\xi_i = \frac{x_i}{\varepsilon_i}$, где $\varepsilon_i = \frac{k_1}{k_i} \ll 1$, преобразуем (1) ду:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = \sum_{j \neq 1} \alpha_{1j} \xi_j + \alpha_{11} x_1 + \beta_{111} x_1^2 + \sum_{l \neq 1} \beta_{11l} \xi_l x_1 + \sum_{j,l \neq 1} \beta_{1jl} \xi_j \xi_l + \gamma_1; \tag{2a}$$

$$\varepsilon_i \frac{d\xi_i}{d\tau} = \sum_{j \neq 1} \alpha_{ij} \xi_j + \alpha_{i1} x_1 + \beta_{i11} x_1^2 + \sum_{l \neq 1} \beta_{i1l} \xi_l x_1 + \sum_{j,l \neq 1} \beta_{ijl} \xi_j \xi_l + \gamma_i; \tag{2b}$$

$$\frac{du_k}{d\tau} = \sum_{j \neq 1} \alpha'_{kj} \xi_j + \alpha'_{k1} x_1 + \beta'_{k11} x_1^2 + \sum_{l \neq 1} \beta'_{k1l} \xi_l x_1 + \sum_{j,l \neq 1} \beta'_{kjl} \xi_j \xi_l + \gamma'_k; \tag{2c}$$

ь

$$x_1 \big|_{\tau=0} = x_{10}, \quad \xi_i \big|_{\tau=0} = \xi_{i0} = \frac{x_{i0}}{\varepsilon_i} \quad (i = 2, \ldots, n), \quad u_k \big|_{\tau=0} = u_{k0}. \tag{3}$$

$$= \frac{A_{ij}}{k_j}, \quad \beta_{i11} = \frac{B_{i11}}{k_1}, \quad \beta_{i1l} = \frac{B_{i1l}}{k_l} (l = 2, \ldots, n), \quad \beta_{ijl} = \frac{B_{ijl}}{k_j} \varepsilon_l, \quad \gamma_i = \frac{D_i}{k_1}.$$

идно, что α_{ij} близко к единице, так как $A_{ij} \approx k_j$; в частности, для тических систем, описывающих процесс, в котором развитие цепи ращений активных центров происходит по единому механизму (см. [2]) $= L_{ij} u_{p_j}$ или $\alpha_{ij} = L_{ij} (i \neq j)$, $L_{ij} = 0, 1, 2$, где $u_{p_j} \lesssim 1$ — концентрация то из исходных веществ, $\beta_{i1l} \sim \frac{k_{p1l}}{k_l}$, $\beta_{ijl} \sim \frac{k_{pjl}}{k_j} \varepsilon_l$, где k_{pjl} — константа мбинации j-го и l-го активного центра. Как показывает анализ раз- ых процессов, идущих с участием двух активных центров, обычно $\lesssim 1$ (или $\ll 1$), а $\gamma_i \ll 1$. Отметим, что величины β_{ijl} могут быть как жительными, так и отрицательными, в зависимости от того, характе- ют они квадратичное разветвление или квадратичный обрыв.

---

*] Предполагается, что константа k_i ($i = 1, 2, \ldots, n$) является наибольшей из всех ант, характеризующих различные процессы с участием данного (i-го) активного ра.

Смысл проделанного преобразования состоит в приведении системы (к безразмерному виду путем введения характеристических времени концентраций, в результате чего коэффициенты α_{ij} при неизвестны в правой части (2) оказываются одинакового порядка малости ($\geqslant 1$ а малые параметры ε_i выделены множителями при производных.

Метод Н. Н. Семенова сводится, таким образом, к отбрасыванию в (2 содержащих малые множители членов $\varepsilon_i \frac{d\xi_i}{d\tau}$. Ограничения, которые на наложить на правые части (2) для того, чтобы такое упрощение систем уравнений давало правильное нулевое приближение относительно малы параметров ε_i, и являются условиями применимости метода квазистациона ных концентраций Н. Н. Семенова.

Приведенная система кинетических уравнений (2) является частны случаем изучавшихся А. Н. Тихоновым и другими авторами [7—9] систе дифференциальных уравнений с малыми параметрами при производны Обозначим через $F_i(x_1, \xi_j, u_k)$ правые части (2b), а через $\bar{x}_1, \bar{\xi}_i, \bar{u}_k$ реш ние системы (2), найденное по методу квазистационарности *. Тогда с гласно [4, 5] при $\varepsilon_i \to 0$ будут иметь место предельные равенства

$$\lim_{\varepsilon_i \to 0} x_1(\tau, \varepsilon_j) = \bar{x}_1(\tau), \qquad \lim_{\varepsilon_i \to 0} u_k(\tau, \varepsilon_j) = \bar{u}_k(\tau), \tag{4}$$

$$\lim_{\varepsilon_i \to 0} \xi_i(\tau, \varepsilon_j) = \bar{\xi}_i(\tau), \tag{4}$$

если только выполнены следующие условия:

1) Корни характеристического уравнения

$$\mathrm{Det}\left\| \frac{\partial F_i}{\partial \xi_j}(\bar{x}_1, \bar{\xi}_j, \bar{u}_k) - \delta_{ij}\Lambda\sigma_j \right\| =$$
$$= \mathrm{Det}\left\| \alpha_{ij} + \beta_{i1j}\bar{x}_1 + \sum_{l \neq 1}\beta_{ijl}\bar{\xi}_l - \delta_{ij}\Lambda\sigma_j \right\| = 0$$

(σ_j — величины, пропорциональные ε_j, так что $\varepsilon_j = \sigma_j\varepsilon$, $\varepsilon = \max \varepsilon_j$) отр цательны.

2) Начальные значения $\xi_i|_{\tau=0} = \xi_{i0} \ll \frac{1}{\varepsilon}$.

3) Если F_i — нелинейные относительно ξ_j функции, и, следовательн может быть несколько решений $\xi_i = \psi_i(x_1, u_k)$ алгебраической систем получающейся из (2b) при $\varepsilon_i = 0$, то выбор одного из них производит в зависимости от величин ξ_{i0}, которые должны принадлежать так на ваемой области влияния ψ_i.

Важно подчеркнуть, что хотя предельные соотношения (4a), (4b) име место независимо от того, каковы абсолютные значения Λ, лишь бы о не стремились к нулю вместе с ε_i, однако практически параметры хотя и малы, но конечны, и поэтому для того, чтобы предельные фу ции $\bar{x}_1$, $\bar{\xi}_i$, $\bar{u}_k$ можно было считать близкими к истинным, нужно, чтоб были не только отрицательными, но обязательно превосходили по моду некоторую величину Λ^***

---

* Если через $\xi_j = \psi_j(x_1, u_k)$ обозначить решение алгебраической системы ура ний, получающейся из (2b) в результате отбрасывания производных, то $\bar{x}_1$, $\bar{u}_k$ ходятся как решение системы (2a), (2c) после подстановки в нее ψ_j вместо а $\bar{\xi}_i = \psi_i(\bar{x}_1, \bar{u}_k)$.

** Общая теория такой оценки не предусматривает, и ее необходимо устанав вать в каждом конкретном случае (см. ниже).

Формулированные требования 1), 2), 3) вместе с указанием Λ^* и пред-
вляют собой достаточные условия применимости метода квазистацио-
ности *.

При этом необходимо отметить, что предельный переход (4a) является
номерным в промежутке изменения τ от нуля до некоторого τ^{**},
b) — в промежутке (τ^*, τ^{**}), где $\tau^* \sim \varepsilon \ln \varepsilon$. Таким образом метод квази-
ционарности частично неприменим в интервале от нуля до $\tau^* \sim \varepsilon \ln \varepsilon$.
хняя граница τ^{**} интервала применимости метода определяется време-
, в течение которого концентрации исходных веществ изменятся так,
Λ по абсолютной величине будут меньше Λ^*.

Используя специфику кинетической системы (2) при отсутствии квад-
ичных членов по x_1 и ξ_i, можно дать некоторые указания относительно
ичины Λ^*. Обозначим через Δ_{11} детерминант $\mathrm{Det}\,\|\alpha_{ij}\|$, $i, j = 2, \ldots, n$.
да, как показывает исследование, условия $|\Lambda| > \Lambda^*$ выполнены, если
$_1| \gg \sqrt{\varepsilon}$**. Заметим, что для такой линейной относительно x_1 и ξ_i
темы требование о принадлежности начальных значений области влия-
оказывается излишним, а 1) сводится к условию отрицательности
ней характеристического уравнения $\mathrm{Det}\,\|\alpha_{ij} - \delta_{ij}\Lambda\,\sigma_j\| = 0$. Если
$_1| \gg \sqrt{\varepsilon}$, то вывод о применимости метода квазистационарности сохра-
тся и при наличии квадратичных членов, если отсутствует квадратич-
разветвление.

Используя указанные условия справедливости предельного перехода
, (4b), можно выделить случаи неприменимости метода квазистацио-
ности.

Метод квазистационарности неприменим, если среди корней характе-
тического уравнения (5) имеется хотя бы один отрицательный. Это
кет иметь место для реакций, у которых цикл превращений активных
тров включает в себя разветвленную цепь превращений быстрых актив-
центров A_1, A_2, A_3, причем медленный активный центр A_4 появляется
ответвление от этой цепи, т. е. цикл превращений имеет, например, вид

$$\begin{array}{c} A_1 \to A_2 \to A_3 \begin{matrix}\nearrow A_1 \\ \searrow A_2\end{matrix} \\ \searrow \\ A_4 \to A_3 \end{array} \qquad (I)$$

нкретные примеры подобных реакций нам неизвестны.

Метод квазистационарности неприменим также, если нарушается
ловие $|\Delta_{11}| \gg \sqrt{\varepsilon}$. Это может иметь место, если цикл превращений
лючает в себя неразветвленную цепь быстрых активных центров, а
дленный активный центр появляется как ответвление от этой цепи, т. е.
кл превращений имеет, например, вид

$$\begin{array}{l} A_2 \to A_3 \to A_2 \to A_3 \\ \searrow A_1 \to A_2 \end{array} \qquad (II)$$

йствительно, если гибели активных центров не происходит, то для
кций указанного типа $\Delta_{11} = 0$. Если же, например, отлична от нуля

* Для кинетических систем эти критерии в большинстве случаев равносильны
бованию положительности корней $\xi_i = \psi_i(x_1, u_k)$. Однако в некоторых случаях
пример, при $\Lambda \not\leq \Lambda^*$) выполнение этого условия недостаточно для применимости
ода квазистационарности.

** Условия применимости метода квазистационарности, полученные Н. Н. Семе-
ым для уже упомянутого частного случая, содержат такое неравенство как след-
ие ([2] стр. 464, формула (3)).

константа гибели k_2' для активного центра A_2 (при прочих константах гибели равных нулю), то $\Delta_{11} = \frac{k_2'}{k_2}$ и таким образом $|\Delta_{11}| \lessdot \sqrt{\varepsilon}$, если $\frac{k_2'}{k_2} \lessdot \sqrt{\varepsilon}$.

Физическое истолкование неприменимости метода квазистационарности к таким процессам состоит в том, что при $\frac{k_2'}{k_2} \lessdot \sqrt{\varepsilon}$ время жизни основной цепи $A_2 \to A_3 \to A_2$ сравнимо с временем жизни медленного активного центра A_1, откуда следует недопустимость пренебрежения производной $\frac{d}{dt}(A_2)$ по сравнению с $\frac{d}{dt}(A_1)$.

Этот вывод имеет место в пренебрежении квадратичной рекомбинацией активных центров A_2, A_3, ведущих основную цепь. Однако, как показывают простые вычисления, учет рекомбинации активных центров A_2 и A_3 не может изменить вывода о неприменимости метода квазистационарности, если только константа рекомбинации не слишком велика. (Например, при наличии рекомбинации в результате столкновения двух радикалов A_2 метод квазистационарности применим, несмотря на выполнение условия $\frac{k_2'}{k_2} < \sqrt{\varepsilon}$, только в том случае, если $k_p \gg \frac{k_1 k_2}{k_0}$, где k_0 — константа первичного инициирования, что вряд ли может иметь место.)

К процессам типа (II) принадлежат, в частности, реакции с вырожденным разветвлением, например, реакции окисления предельных углеводородов RH [7], а также реакции окисления CS_2 [2] и H_2S [2]. Условие $|\Delta_{11}| \gg \sqrt{\varepsilon}$ для реакций окисления углеводородов, повидимому, действительно нарушается при температурах порядка 500° K.

В случае $|\Delta_{11}| \lessdot \sqrt{\varepsilon}$ метод квазистационарности хотя непосредственно неприменим, однако он может быть модифицирован, а именно в этом случае можно добиться упрощения системы уравнений, отбрасывая производные от концентраций всех активных центров, за исключением производных $\frac{dx_1}{d\tau}$ и $\frac{d\xi_2}{d\tau}$ от концентраций двух наиболее «медленных» активных центров x_1 и ξ_2.

Для процессов типа (I) и (II) при $|\Delta_{11}| \lessdot \sqrt{\varepsilon}$ метод квазистационарности неприменим с самого начала реакции. Возможны также процессы, для которых метод квазистационарности Н. Н. Семенова применим на некотором начальном интервале (τ^*, τ^{**}), не охватывающем основной стадии реакции, а затем перестает быть применимым, т. е. при $\tau > \tau^{**}$ корни Λ превосходят — Λ^* или даже меняют знак с отрицательного на положительный. Как вытекает из условия 1), это может иметь место в результате нелинейных процессов, связанных с взаимодействием быстрых активных центров и накапливающихся в ходе реакции продуктов (когда α_{ij} имеют более сложный вид, чем $L_{ij} u_{pj}$) или с квадратичным разветвлением, приводящим к появлению быстрых активных центров [когда в уравнении (5) имеются экспоненциально возрастающие члены типа $\beta_{ijl} \bar{x}$, $\beta_{ijl} \bar{\xi}$ $(\beta > 0)$].

Такие случаи родственны изученным в [10] и [2] процессам нелинейного цепного воспламенения, происходящего в ходе стационарной реакции из-за взаимодействия медленного активного центра с накапливающимся продуктом ($H_2O + HO_2 = OH + H_2O_2$ в [10]) или квадратичного разветвления при взаимодействии медленных активных центров ($CS + CS = C_2S + S$ в [2]), отличаясь от них в том смысле, что в [2,10] речь идет о действительном нарушении стационарности реакции, а в указанных нами случаях о нарушении квазистационарности реакции по быстрым активным центрам.

Указанные случаи неприменимости метода квазистационарности

Н. Семенова являются все же весьма редкими. Поэтому можно считать, метод Н. Н. Семенова применим к подавляющему большинству цепх химических реакций в газовой фазе, так как он дает правильное левое приближение для решений уравнений кинетики относительно ных параметров ε_i на основной стадии реакции.

Следующее, первое приближение по параметрам ε_i может быть найдено основе [9]. С учетом этого приближения решение имеет вид

$$x_1 = \bar{x}_1 + \sum_{l=2}^{n} \varepsilon_l \lim_{\varepsilon_i \to 0} \frac{\partial x_1}{\partial \varepsilon_l}, \quad \xi_i = \bar{\xi}_i + \sum_{l=2}^{n} \varepsilon_l \lim_{\varepsilon_i \to 0} \frac{\partial \xi_i}{\partial \varepsilon_l}, \quad u_k = \bar{u}_k + \sum_{l=2}^{n} \varepsilon_l \lim_{\varepsilon_i \to 0} \frac{\partial u_k}{\partial \varepsilon_l}.$$

ли параметры ε_l не слишком сильно различаются между собой, то дящие сюда суммы, в которых все ε_l рассматриваются как независие переменные, можно заменить выражениями $\varepsilon \lim\limits_{\varepsilon \to 0} \frac{\partial x_1}{\partial \varepsilon}$, $\varepsilon \lim\limits_{\varepsilon \to 0} \frac{\partial \xi_i}{\partial \varepsilon}$, $\lim\limits_{\varepsilon \to 0} \frac{\partial u_k}{\partial \varepsilon}$, где $\varepsilon = \frac{\varepsilon_i}{\sigma_l}$ ($\sigma_l = \mathrm{const}$) не слишком сильно отличаются от едицы, считая таким образом параметры зависимыми.

Чтобы найти $\lim\limits_{\varepsilon \to 0} \frac{\partial x_1}{\partial \varepsilon}$, $\lim\limits_{\varepsilon \to 0} \frac{\partial \xi_i}{\partial \varepsilon}$, $\lim\limits_{\varepsilon \to 0} \frac{\partial u_k}{\partial \varepsilon}$, надо продифференцировать (2) ε, затем в полученной линейной системе уравнений положить $\varepsilon = 0$ взять решение

$$\bar{\eta}_1(\tau), \bar{\zeta}_i(\tau), \bar{v}_k(\tau) \left(\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\partial x_1}{\partial \varepsilon} = \bar{\eta}_1(\tau), \quad \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\partial \xi_i}{\partial \varepsilon} = \bar{\zeta}_i(\tau) \quad \text{при } \tau > \tau^* \right),$$
$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\partial u_k}{\partial \varepsilon} = \bar{v}_k(\tau)$$

рощенной таким образом системы, удовлетворяющее некоторому специному начальному условию

$$\bar{\eta}_1(0) = \int_0^\infty \sum_{j \neq 1} \alpha_{1j}^{(0)} [\tilde{\xi}_j(\alpha) - \psi_j(x_{10}, u_{k0})] + \sum_{l \neq 1} \beta_{11l}^{(0)} x_{10} [\tilde{\xi}_l(\alpha) - \psi_l(x_{10}, u_{k0})] +$$
$$+ \sum_{j, l \neq 1} \beta_{1jl}^{(0)} [\tilde{\xi}_j(\alpha) \tilde{\xi}_l(\alpha) - \psi_j(x_{10}, u_{k0}) \psi_l(x_{10}, u_{k0})] \, d\alpha \qquad (6)$$

$^{)}$ определяются аналогичными формулами с заменой α и β на α', β'], значок (0) показывает, что коэффициенты берутся при значениях $u_k = u_{k0}$, функции $\tilde{\xi}_j(\alpha)$ $\left(\alpha = \frac{\tau}{\varepsilon}\right)$, удовлетворяющие начальным условиям $\tilde{\xi}_i|_{\alpha=0} = \xi_{i0}$, ходятся из системы (2b), в правых частях которой надо положить $= x_{10}$, $u_k = u_{k0}$.

В случае, если в (2) параметры ε_i сильно различаются, формулы соответствующим образом видоизменяются (см. [9]).

Поскольку ε_i очень малы, то рассматриваемые поправки малы по внению с нулевым приближением, однако они существенны, если левое приближение обращается в нуль или близко к нулю ($x_{10} = 0$ $\not\ll \varepsilon$, $\gamma \ll x_{10}$).

В частности, для линейной однородной системы уравнений с постоянми коэффициентами, достаточно хорошо описывающей начальную стао процесса, для которого $\beta_{ijl} \ll 1$ и $\gamma_i \ll x_{i0}$, первое приближение для имеет вид

$$\frac{\bar{D}_1}{\Delta_{11}} e^{\lambda_1 \tau}, \quad \lambda_1 = \frac{\Delta}{\Delta_{11}}. \qquad (7)$$

Здесь $\overline{D}_1 = \sum_{j=1}^{n} x_{j0}\Delta_{j1}$, Δ_{ik} — соответствующие алгебраические дополнения определителя $\Delta = \mathrm{Det}\,\|\alpha_{ij}\|$ $(i, j = 1, 2, \ldots, n)$. Таким образом, приближение имеет вид квазистационарного с некоторым видоизмененным начальным значением x_1^0, отличным от x_{10}. Например, для окисления водорода (x_1), если отлична от нуля начальная концентрация атомов кислорода ξ_{20}, а начальные концентрации прочих активных центров равны нулю, то видоизмененное начальное значение для x_1 будет $x_1^0 = \xi_{20}\dfrac{\Delta_{21}}{\Delta_{11}} = 2\xi_{20}$ (о чем можно было бы заключить из элементарных соображений: атом O, исчезая за время, много меньшее времени исчезновения H, дает два атома H $O \swarrow^{OH + H}_{\searrow H}$).

Обоснование метода Боденштейна, состоящего в приравнивании нулю производных от концентраций всех активных центров, также можно провести путем введения малых параметров при производных.

Если ограничиться частным случаем цепных реакций, к которым применим метод Н. Н. Семенова (приравнивание нулю производных концентраций для всех активных центров, за исключением одного, и для которых можно отбросить нелинейные члены типа $x_1\xi_l$, $\xi_j\xi_l$), то исходная система нулевого приближения по ε принимает вид

$$\frac{dx_1}{d\tau} = \frac{\Delta}{\Delta_{11}}x_1 + \frac{\Delta'}{\Delta_{11}}x_1^2 + \frac{\Delta''}{\Delta_{11}},$$
$$\frac{du_k}{d\tau} = \frac{\Delta_k}{\Delta_{11}}x_1 + \frac{\Delta_k'}{\Delta_{11}}x_1^2 + \frac{\Delta_k''}{\Delta_{11}}, \quad k = 1, 2 \ldots \tag{8}$$

где $\Delta = \mathrm{Det}\,\|\alpha_{ij}\|$, Δ' — детерминант, полученный из Δ заменой первого столбца на столбец β_{i11}, Δ'' — детерминант, полученный из Δ заменой первого столбца на столбец γ_i, так что $\dfrac{\Delta''}{\Delta} \sim \dfrac{k_0}{k_1} = \mu$ (k_0 — константа основного процесса инициирования); Δ_k — детерминант, полученный из Δ заменой k-й строки на строку α'_{kj}, Δ_k' и Δ_k'' получаются из Δ_k аналогично тому, как Δ' и Δ'' из Δ.

Если ввести новые переменные $\tau' = \mu\tau = k_0 t$, $\xi = \dfrac{x_1}{\mu}$ и обозначения $\dfrac{\Delta}{\Delta_{11}} = \alpha$, $\dfrac{\Delta'}{\Delta_{11}} = \beta$, $\dfrac{\Delta''}{\Delta_{11}\mu} = \gamma \sim 1$, $\dfrac{\Delta_k}{\Delta_{11}} = \alpha_k$, $\dfrac{\Delta_k'}{\Delta_{11}} = \beta_k$, то (8) записывается в виде

$$\mu\frac{d\xi}{d\tau'} = \alpha_k\xi + \beta\mu\xi^2 + \gamma,$$
$$\frac{du_k}{d\tau'} = \alpha_k\xi + \beta_k\mu\xi^2 + \gamma_k. \tag{9}$$

Приравнивание нулю производной $d\xi/d\tau'$, к чему как раз и сводится метод Боденштейна, возможно при выполнении вытекающих из общей теории критериев, аналогичных критериям применимости метода Н. Н. Семенова 1), 2), 3).

Как показывает исследование, производная $d\xi/d\tau'$ может быть отброшена, начиная с момента $t \sim 1/k_1$, при выполнении условий: 1) $\alpha < 0$, 2) $\xi_0 < 1/\mu$, 3) при $\beta > 0$ (квадратичное разветвление) должно

ть место неравенство $\xi_0 < \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\beta\mu\gamma}}{2\beta\mu\gamma}$ $\left(\text{при } \xi_0 > \frac{-\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 4\beta\mu\gamma}}{2\beta\mu\gamma}\right.$ исходит нелинейное воспламенение даже если $\left.\alpha < 0\right)$.

Так же как и для метода Н. Н. Семенова, должно соблюдаться овие $\Lambda > \Lambda^* \sim \sqrt{\mu}$ или $|\Delta_{11}| \ll \sqrt{\beta\mu}$. Отметим, что при нарушении овия $\Delta_{11} \ll \sqrt{\beta\mu}$ (т. е. при слабой гибели медленных активных цен- по реакциям первого порядка) метод квазистационарности все же менимм $\left(\text{правда, начиная с момента } t \sim \frac{1}{k_1}\frac{1}{\sqrt{\beta\mu}}, \text{ а не } t \sim \frac{1}{k_1}\right)$, если $\frac{k_p}{k_1} \gg 1$, т. е. если велика гибель медленных активных центров в ультате рекомбинации. В частности, для цепных фотохимических кций галоидов X_2 с водородом H_2 ($X_2 + H_2 = HX + H$, $H + X_2 =$ $HX + X$ и т. д.), в которых гибель активных центров X (более мед- ных, чем H) происходит только в результате их рекомбинации, это екает из формулы, устанавливающей связь между концентрацией ивных центров $(X) = x$ и $(X_2) = y$, полученной строгим путем без ользования метода Боденштейна *:

$$x = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta - \frac{1}{2}}(y + c) - \frac{\alpha c}{\beta} + \left(\frac{y + c}{z_0}\right)^{2\beta}\left(y_0 - \frac{z_0}{2\beta}\right)}, \qquad (10)$$

$z_0 = (H_2)_0$, $y_0 = (X_2)_0$ — начальные концентрации H_2 и X_2, $c = z_0 - y_0$, $\frac{k_p}{k_1}$, $\alpha = \frac{2k_0}{k_1}$ (k_2 — константа реакции $X + H_2 = HX + H$, k_0 — кон- нта инициирующей реакции $X_2 \to X + X$). Очевидно, что если $\beta \gg 1$, из (10) следует квазистационарное решение $x = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta} y}$. Если же 1, то кинетика описывается формулой (10), существенно отличаю- ся от квазистационарного решения. Для $X_2 = Cl_2$ условие $\beta \gg 1$ ушается при комнатных температурах и давлениях $\sim 0{,}1$ атм. тому для чистых смесей $H_2 + Cl_2$, в которых гибель активных тров происходит только в результате их рекомбинации, метод Бо- штейна при указанных условиях вообще неприменим **.

В заключение необходимо отметить, что метод квазистационарности Н. Семенова применим не только к цепным химическим реакциям, и к любым цепным процессам, идущим с участием нескольких актив- центров, из которых один является наиболее медленным, если бавок соблюдены условия устойчивости 1), 2), 3). Так, например, исследовании цепи превращений радиоактивных ядер, из которых и являются наиболее долго живущими, всегда применяется пред- ожение о равновесии между скоростями распада этих ядер (см., на- мер, [11]), являющееся не чем иным, как методом квазистационар- ти в простейшей форме.

Метод квазистационарности также непосредственно применим в теории вечивания фосфоров (см. [12]) и его использование позволяет про- одить исследование нелинейных уравнений, описывающих цепные цессы такого типа значительно проще, чем это сделано, например в [12].

Мы благодарны Н. Н. Семенову и В. В. Воеводскому за ряд полез- указаний.

* На этот факт указывалось ранее в [4], однако недостаточно обосновано.

** Подробности вычислений результаты которых изложены в этой статье, находят- библиотеке И-та хим. физики АН СССР.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что метод квазистационарных концентраций Н. Н. Семенова, состоящий в приведении кинетической системы со многими активными центрами к системе с одним активным центром, дает в большинстве случаев правильное нулевое приближение к решениям нелинейных кинетических уравнений относительно малых параметров ε_i (ε_i — отношения константы скорости реакции для медленного активного центра к константам скорости реакции для быстрых активных центров) в основной стадии реакции.

2. Указаны условия применимости метода Н. Н. Семенова и классифицированы случаи неприменимости этого метода. Этот метод, в частности, неприменим для реакций, которые идут путем чередования быстрых активных центров A_2, A_3, а медленный активный центр A_1 появляется, как ответвление от основной цепи $A_2 \to A_3 \to$ (т. е. цикл превращений имеет, например, вид $A_2 \to A_3 \to A_2 \to$, $A_3 \searrow A_1 \to A_2 \to$), если вдобавок константы гибели быстрых активных центров A_2, A_3 достаточно малы. К процессам этого типа относятся, повидимому, реакции с вырожденными разветвлениями, например реакции окисления углеводородов.

3. Классифицированы случаи неприменимости метода Боденштейна для стационарных реакций. К таким случаям относятся, в частности, неразветвленные цепные реакции типа фотохимической реакции Боденштейна $H_2 + Cl = HCl + H$, $Cl_2 + H = HCl + Cl, \ldots$, если константы гибели активных центров Cl, H в результате реакций первого порядка достаточно малы. Рассчитана кинетика такого рода стационарных реакций с квадратичной гибелью активных центров.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
9. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bodenstein, Unger. Zs. phys. Chem. (B), 11, 253, 1930.
2. Н. Н. Семенов, Journ. Chem. Phys. 7, 689, 1939.
3. Н. Н. Семенов, Журн. физ. химии, 17, 187, 1943.
4. S. Benson, Journ. Chem. Phys., 20, 1605, 1952.
5. И. Ф. Бахарева, Диссертация. Сарат. гос. ун-т, 1954.
6. Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, 14, 695, 1940.
7. А. Н. Тихонов, Мат. сб., 31 (73), № 3, 1952.
8. И. С. Градштейн, ДАН, 65, № 6, 1949.
9. А. Б. Васильева, Мат. сб., 31 (73), № 3, 1952.
10. В. В. Воеводский, Журн. физ. химии, 20, 179, 1946.
11. Сб. «Электронные явления», ОНТИ 1935, стр. 252.
12. Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции твердых тел, Москва, Гостехиздат, 1948.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ НАПРАВЛЕНИЯ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ВАНН

Ю. Я. Вене и С. А. Николаева

Среди многих факторов, влияющих на качество электролитического ...дка, фактор изменения направления тока относится к числу недоста...но изученных. В литературе по электроосаждению имеется ряд работ ...-5], посвященных изучению влияния наложения переменного тока на ...тоянный и связанных с этим изменений характера электрокристал...ации.

Однако единственной фундаментальной работой в этом направлении ...чется работа Г. Т. Бахвалова [6], в которой изучалось влияние ...иодического изменения нап...ления тока на электроосажде... меди из цианистых электро...ов. В работе [6] было пока..., что частота перемены нап...ления тока и время пребывания ...ного электрода в качестве ано... (t) оказывают большое вли...е на качество осадка. Имеется ...имальная частота изменения ...равления тока, при которой ...ество осадка получается наи...шим. Было обнаружено, что в ...оторых случаях при периоди...ком изменении направления ... выход по току может быть получен больший, чем при обычном ...ктролизе, если только подобрать соответствующее значение $t_к / t_а$ и ...тоту перемены направления тока.

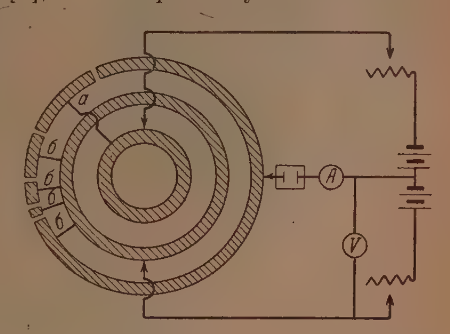


Рис. 1. Схема установки для электролиза

Целью данной работы было по возможности детальное изучение ...ктроосаждения меди из сульфатных растворов и сравнение получен... результатов с основными выводами, сделанными в работе [6].

Для исследования электроосаждения меди использовались ванны состава: ...г/л $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 50 г/л H_2SO_4 [7]. Схема установки для электролиза изобра... на рис 1. Автоматический переключатель, который состоял из медленно вра...щегося диска и укрепленных на нем трех пластин, соединялся при помощи ...ок с остальной схемой. Соответствующее перепаивание проволочек *а* и *б* давало ...ожность изменять время анодного и катодного тока, а изменение скорости вра...ия диска изменяло полный период T (т. е. $t_к + t_а$).

Таким образом мы имели возможность получить период $T = 15$, 25 и 40 сек. со ...ующими отношениями $t_к/t_а$: 3, 5, 7, 14, 28, 47, 113.

Потенциал электрода измерялся при помощи потенциометра типа «П В» произ...тва завода «Эталон» с зеркальным гальванометром, для сравнения служил на...енный каломельный электрод.

В качестве катода и анода использовались медные пластинки (чистые для ана... «Кальбаум»). Задняя сторона катода и часть передней покрывались парафином, ... что рабочая поверхность катода оставалась равной 0,75 см².

Ваннами служили стеклянные стаканчики емкостью 100 мл. Анод и катод находились на расстоянии 4 см друг от друга. Опыты велись при комнатной температуре, без перемешивания раствора. Предварительная обработка катода состояла из механической очистки и обезжиривания его раствором NaOH.

Применение других способов очистки не изменяло вида и структуры осадка.

Первая серия опытов была проведена при плотности тока 0,5 А/дм². В результате исследования можно было видеть, что изменение направления тока влияет на качество осадка. Проследить изменение качества осадка можно было как по его внешнему виду, так и на основании исследования микроструктуры. Ниже, в табл. 1 и на фотографиях рис. 2 приводятся результаты этих опытов.

Таблица 1

T, сек.	$t_к / t_а$	Время электролиза в минутах	Вид осадка
—	—	180	Неровный крупнокристаллический
15	113	184	Менее крупнокристаллический
15	47	188	
15	28	195	
15	14	210	
15	7	255	
15	3,5	420	Мелкокристаллический пористый
25	113	184	Менее крупнокристаллический
25	47	188	
25	28	195	
25	14	210	
25	7	255	
25	3,5	420	
40	113	184	
40	47	188	
40	28	195	
40	14	210	
40	7	255	
40	3,5	420	

И из микрофотографий и из табл. 1 видно, что основное влияние на структуру осадка оказывает не период T, а отношение $t_к / t_а$, причем во всех случаях наиболее благоприятным является $t_к / t_а = 7$. При бóльших отношениях осадок имеет более крупнокристаллическую структуру, а при меньших — пористость.

Следующая серия опытов была проведена при условии $d_к = 2$А/дм². Результаты этих опытов приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Увеличение плотности тока дало более мелкокристаллическую структуру, характер влияния изменения направления тока остался таким же, как и в прежней серии опытов; самым благоприятным условием получения наиболее хорошего осадка оказалось опять $t_к / t_а = 7$. В этой серии опытов нами исследовался только один период $T = 25$ сек., поскольку изменение периода практически не влияло на качество осадка, как это видно из предыдущей серии опытов.

Наконец, третья серия опытов была проведена при условии $d_к = 8$А/дм² и $T = 25$ сек. При такой большой плотности тока при обычном электролизе без изменения направления тока получается довольно мелкокристаллический осадок, но при этих условиях начинается активный рост ден-

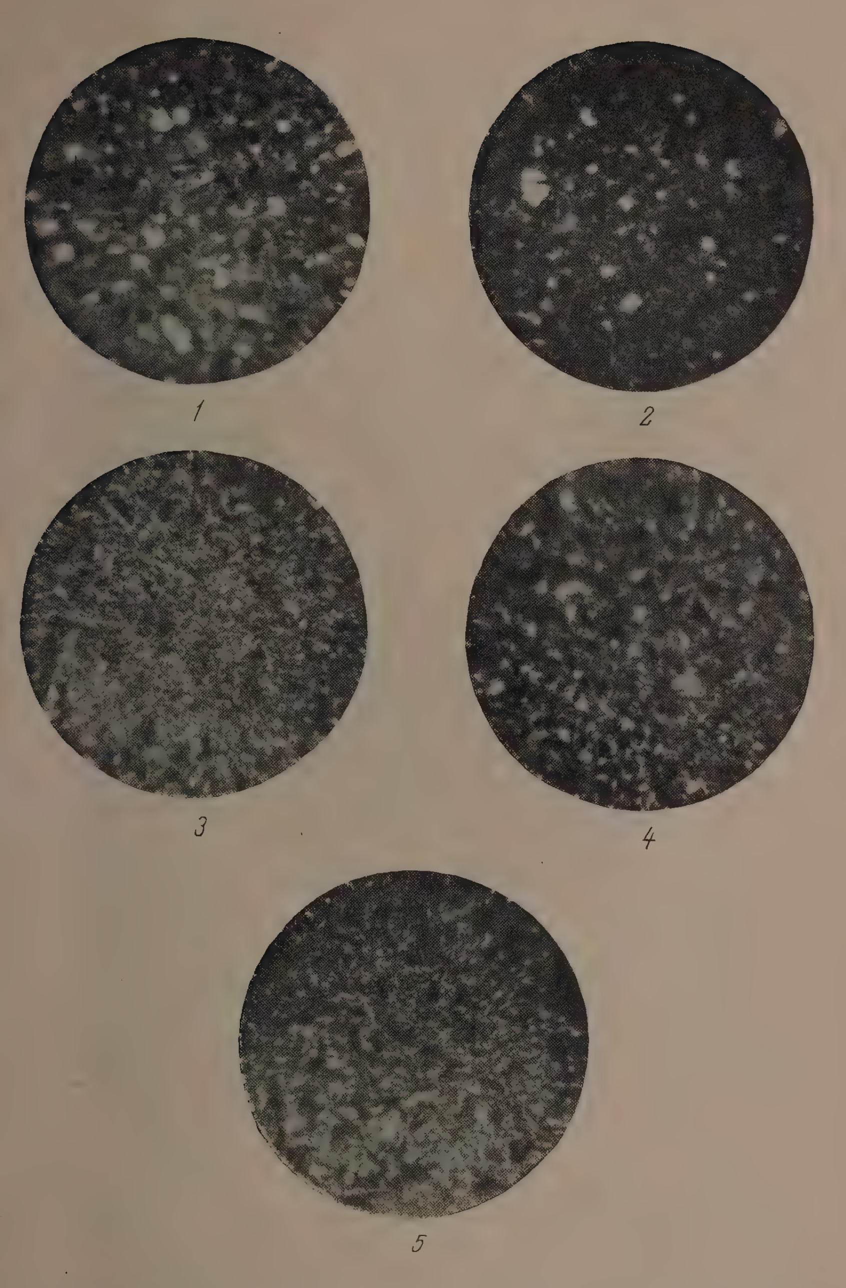


Рис. 2. Структуры электролитических осадков, полученных с $d_{к}$=0,5 А/дм^2.
1—с постоянным током; 2 — $T = 15$ сек., $t_к/t_а = 47$; 3 — $T = 15$ сек., $t_к/t_а = 7$; 4 — $T = 40$ сек., $t_к/t_а = 47$; 5 — $T = 40$ сек., $t_к/t_а = 7$; увеличение в 220 раз.



Рис. 3. Структуры электролитических осадков, полученных с $d_к = 2А/дм^2$. 1—с постоянным током; 2—T=25сек., $t_к/t_а$=47; 3—T=25 сек., $t_к/t_а$=7; увеличение в 220 раз

Таблица 2

T, сек.	$t_к / t_а$	Время электролиза в минутах	Вид осадка
—	—	45	Темный мелкокристаллический
25	113	46	» »
25	47	47	» »
25	28	50	» »
25	14	55	» »
25	7	65	Почти блестящий
25	3,5	105	Темный, более мелкокристаллический

…ритов, так что качество осадка получается неудовлетворительным. При …риодическом изменении направления тока за счет снижения концентра…ионной поляризации можно было ожидать значительного уменьшения …ста дендритов. Как видно из сопоставления микрофотографий рис. 4, …и $t_к / t_а = 7$ дендриты совсем отсут…ствуют. По внешнему виду осадок …лучился очень мелкокристалличе…ким, светлым, похожим на осадок, …торый обычно получается из циа…истых ванн.

Таблица 3

T, сек.	$t_к / t_а$	% выхода по току
—	—	98
25	113	96
25	47	95
25	28	93
25	14	87
25	7	67,2
15	7	67,5
40	7	67,9

В некоторых опытах параллельно …электролизом исследовался также …ыход по току при помощи медного …улометра. Опыты эти были прове…ены только с $d_к = 2А / дм^2$, и …езультаты их представлены табл. 3 …иллюстрированы рис. 5.

Из табл. 3 и из графика рис. 5 …идно, что уменьшение отношения …$/ t_а$ довольно заметно снижает выход по току. что согласуется с дан…ыми работы [6] для цианистых ванн. Тем не менее при $t_к / t_а = 7$ выход …о току еще достаточно велик и составляет в среднем около 67% для …ериодов $T = 25$; 15 и 40 сек.

Интересно было исследовать, как будет влиять периодическое изме…ение направления тока, если медь осаждать на медный катод, предва…ительно покрытый никелем. С этой целью катод никелировался в ванне …става [7]:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ . . . . 200 г/л
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . . . . 160 „
$NaCl$ . . . . 20 „
H_3BO_3 . . . . 20 „
pH . . . . 5,3—5,5
$d_к$ 1А/дм²

Опыты были проведены при условии $T = 25$ сек. и $t_к / t_а = 113$, 47, …8, 14, 7; $d_к = 2А / дм^2$. И здесь периодическое изменение направления …ока также оказало влияние на качество и структуру осадка, причем при …$/ t_а = 7$ структура была наиболее мелкокристаллическая (рис. 6).

Таким образом во всех исследованных случаях на качество осадка …лияло в основном отношение $t_к / t_а$, причем $t_к / t_а = 7$ везде было наибо…ее благоприятным.

В работе [6] было высказано предположение, что при периодическом изменении направления тока можно допустить, что при анодной поляризации электрода растворение происходит главным образом с выпуклых мест поверхности электрода, т. е. происходит как бы сглаживание поверхности, вследствие чего качество осадка улучшается. Кроме того, в цианистых электролитах, где осаждение происходит с большой катодной поляризацией и осадок получается мелкокристаллическим при обычных условиях электролиза, введение периодического изменения направления тока сопровождается снижением катодной поляризации, при котором, повидимому, осадок получается хотя и крупнокристаллическим по структуре, но с более совершенной ориентацией кристаллов, что улучшает его качество.

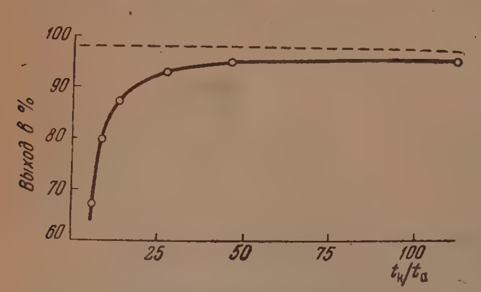


Рис. 5. Зависимость выхода по току от величины отношения $t_к/t_а$

Если это предположение справедливо, то следовало ожидать, что в любом случае периодическое изменение направления тока должно улучшать качество электролитического осадка в большей или меньшей степени, в зависимости от отношения $t_к / t_а$. Опыты и наши наблюдения показали, что осадок, полученный, например, при обычном электролизе, очень мало отличается от осадка, полученного при условии $t_к / t_а = 113$ или 47, и резкие изменения наблюдаются только при $t_к / t_а$, равном ~ 7. Для более детального изучения вопроса мы воспользовались в дальнейшем сульфатными кадмиевыми ваннами состава [7]:

$CdSO_4 \, ^8/_3 \, H_2O$	200 г/л;
H_3BO_3	20 „
NaCl	30 „
pH	2,5—4,5
$d_к$	2А/дм²

и исследовали электроосаждение кадмия при условиях: $T = 25$ сек. и $t_к / t_а = 113$, 47, 28, 14, 7. В данном случае никакой разницы между осадками, полученными без изменения направления тока, и осадками, полученными при различных отношениях $t_к / t_а$, обнаружить не удалось. Отсюда возникло предположение, что при периодическом изменении направления тока, помимо перечисленных двух факторов (выравнивание поверхности и снижение концентрационной поляризации), должна быть еще какая-то причина, влияющая на структуру осаждаемого металла. На фоне первых двух этот фактор в сульфатных ваннах может иметь решающее значение. С этой целью нами было исследовано изменение электродного потенциала во времени при катодной и анодной поляризации электрода.

При электроосаждении из растворов простых солей начальный период кристаллизации характеризуется определенной величиной поляризации электрода, которая необходима для возникновения центров кристаллизации. При этом образуется более мелкая кристаллическая структура, чем в последующие периоды кристаллизации, когда часть центров кристаллизации пассивируется [8], а потенциал катода делается положительным. Характерная кривая, представленная на рис. 7, дает изменение катодного потенциала во времени при электроосаждении меди из употреблявшейся нами ванны при обычном условии электролиза и $d_к = 2А / дм^2$. Далее мы сняли кривую потенциал—время тогда, когда катод функционировал в ка-

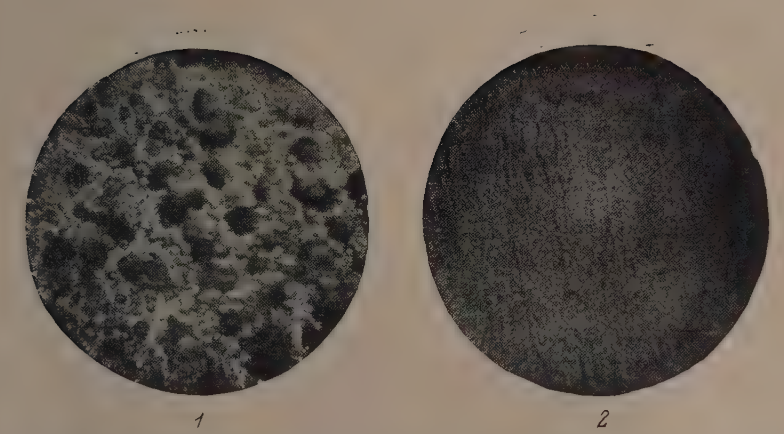


Рис. 4. Структура электролитических осадков, полученных с $d_к = 8$ А/дм². Увеличение в 220 раз. *1*—$T=25$сек., $t_к / t_a = 47$; *2* — $T = 25$ сек., $t_к / t_a = 7$

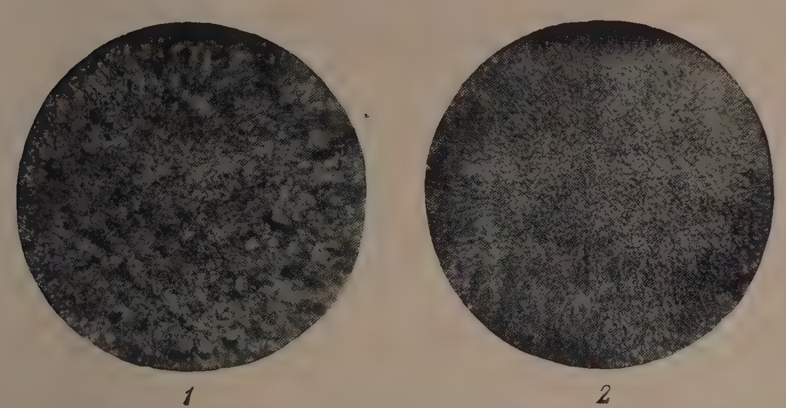


Рис. 6. Структура электролитических осадков, предварительно никелированных; *1* — $T=25$ сек., $t_к/t_a = 47$; *2* — $T = 25$ сек. $t_к/t_a = 7$; увеличение в 220 раз

естве анода. Эта кривая изображена на рис. 8. Как видно из рисунка, начале наступает сильная анодная поляризация, которая затем быстро нижается. Можно предположить, что вначале электродная поверхность ыстро пассивируется, но после этого начинает активироваться.

При $d_к = 2$ нами был исследован период $T = 25$ сек., и лучший осадок ыл получен при $t_к / t_а = 7$, т. е. соответствовал анодному времени $= 3$ сек. Это время почти соответствовало максимальной анодной поляизации электрода или максимальной степени пассивации. Если после того времени электрод вновь поляризовать катодно, то, как это видно з графика, изображенного на ис. 9 (кривая *а*), вначале катодая поляризация возрастает, что казывает на возникновение ноых центров кристаллизации, а атем она начинает постепенно адать, т. е. число центров криталлизации уменьшается. Если еред катодной поляризацией аноде время было 0,5 сек. (что соответствует при $T = 25$ сек. отошению $t_к / t_а = 47$), то кривая атодной поляризации во времени ис. 9) кривая *б*) имеет тот же амый вид, что и на рис. 7; в том случае структура осадка олучается такая же, как и без изменения направления тока. Исследоание анодной и катодной поляризационной кривой катода при электросаждении кадмия дает возможность объяснить отсутствие влияния измеения направления тока в наших опытах.

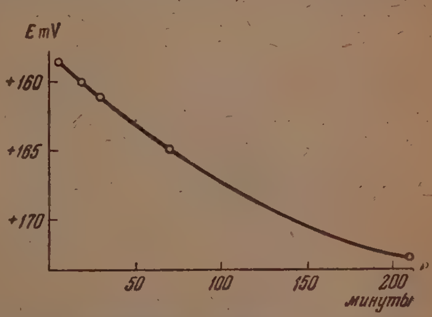


Рис. 7. Изменение катодного потенциала во времени при электроосаждении меди при постоянном токе

Анодная поляризационная кривая кадмиевого электрода изображена а рис. 10, из которого видно, что за 3 сек. (при $t_к / t_а = 7$, $T = 25$ сек.) лектрод поляризуется в анодную сторону лишь незначительно. Катодная оляризационная кривая (рис. 11) после трехсекундного пребывания лектрода в качестве анода имеет вид, несколько похожий на поляризаионную кривую медного электрода, но увеличение поляризации здесь римерно в 2,3 раза меньше (всего около 3 mV, в то время как в случае еди примерно 7 mV).

Наконец, в литературе имеются указания [9], что при цинковании из ульфатных ванн * при периодическом изменении направления тока, производственных условиях, были также получены хорошие результаты. ереключение тока производилось один раз в две минуты при $t_а = 10$ сек. ами была снята анодная кривая цинкового электрода (свежеосажденного инка в условиях $t_к / t_а = 7$ и $T = 25$ сек.), которая изображена на ис. 12 (анодное время было искусственно удлинено). Как видно из риунка, анодное время в 3 сек. не могло существенно поляризовать элекрод в анодную сторону. Поэтому следовало ожидать, что при наших словиях $t_к / t_а = 7$ и $T = 25$ сек. качество осадка не должно было улучшаться по сравнению с обычным течением электролиза, что мы и наблюали. В то же время $t_а = 10$ давало значительную анодную поляризацию.

Из этого естественно предположить, что при периодическом изменении аправления тока, помимо сглаживания неровностей электродной поверхости или уменьшения концентрационной поляризации, происходят опреленные изменения состояния самой поверхности. В сульфатных ваннах то изменение существенно влияет на структуру осадка и сводится, воз-

* Состав ванны: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O = 200 - 215$ г / л; $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O = 30$ г / л; $a_2SO_4 \cdot 10H_2O = 70$ г / л; $(C_6H_{10}O_5)_n = 20$ г / л; pH = 3,5—4,5; $d_к = 4$ А / дм².

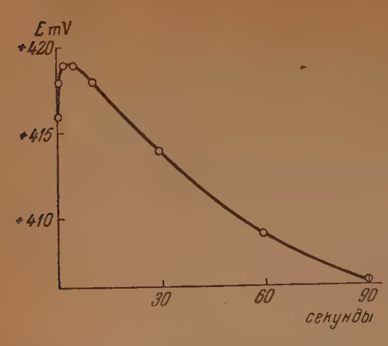


Рис. 8. Изменение потенциала электрода во времени (катод поляризуется анодно) при электролизе меди с изменением направления тока

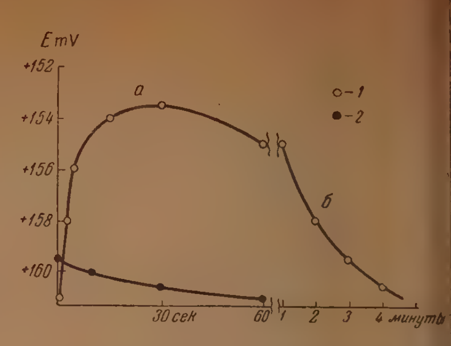


Рис. 9. Изменение потенциала электрод во времени (катодная поляризация) пр электролизе меди с изменением направл ния тока. 1 — $t_к/t_а = 7$; 2 — $t_{к}t_а = 47$

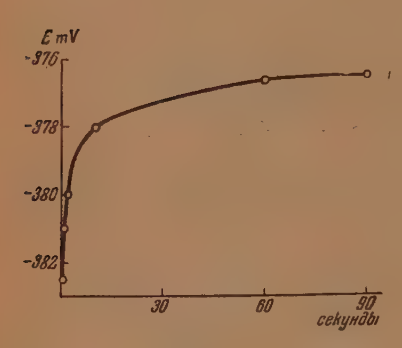


Рис. 10. Изменение потенциала электрода во времени (катод поляризуется анодно) при электролизе кадмия с изменением направления тока

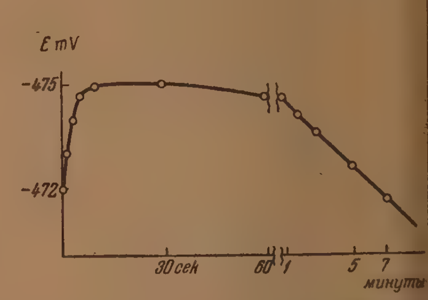


Рис. 11. Изменение потенциала электрод во времени (катодная поляризация) пр электролизе кадмия с изменением направ ления тока

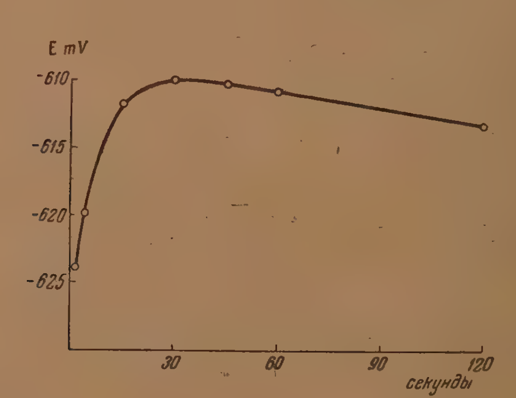


Рис. 12. Изменение потенциала электрода во времени (анодная поляризация) при электролизе цинка с изменением направления тока

ожно, к пассивации, поскольку мы имеем дело с увеличением перенапряжения. Это предположение согласуется с недавно опубликованными аботами Л. И. Каданера [9, 10], в которых указывается на то, что опреленная пассивация металлической поверхности перед электролизом аметно улучшает качество гальванического покрытия.

Если наше предположение справедливо, то периодическая пассивация оверхности во время электролиза должна способствовать, с одной стооны, образованию новых центров кристаллизации, с другой стороны, меньшению пористости осадка.

Таким образом, мы считаем, что предварительно изучение поляризаионных кривых может сразу дать ориентировочное представление об птимальных условиях ведения электролиза. Действительно, если из анодой поляризационной кривой найти время, необходимое для максимально озможной анодной поляризации электрода, и если учесть, что в наших пытах наиболее благоприятным было $t_к / t_а = 7$ (у Г. Т. Бахвалова оно ыло около 8, и у Ш. И. Островского [10] при цинковании равнялось 11), то ыбор $t_к / t_а$ должен быть сделан в пределах 7—10 (в этих границах рудно обнаружить разницу в качестве осадка). Повидимому, большее тношение $t_к / t_а$ (большая величина $t_к$) начинает, в конце концов, уменьлать влияние $t_а$, а меньшее соотношение сильно снижает выход по току дает пористость.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние периодического изменения направления тока при саждении меди из сульфатных ванн. При этом было найдено, что при ериодах $T = 15$, 25, 40 сек. наилучшим условием осаждения является тношение $t_к / t_а = 7$, независимо от плотности тока.

2. Выдвинуто предположение, что в сульфатных ваннах при периоических изменениях направления тока во время анодного периода происходит пассивирование электродной поверхности, которое и является сновной причиной улучшения качества электролитического осадка.

Тартуский государственный университет

Поступила 17. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Степанов, Изв. Имп. АН, 8, 1395, 1914.
2. Н. А. Изгарышев и С. Беркман, Zs. f. Elektrochem., 31, 180, 1925.
3. Н. А. Изгарышев и Н. Т. Кудрявцев, Zs. f. Elektrochem., 38, 131, 1932.
4. В. И. Скирстымонская, Журн. прикл. химии, 10, 617, 1937.
5. W. Yernstedt, Chem. Abstr., 46, 841, 1951.
6. Г. Т. Бахвалов, Труды Второй всесоюзной конференции по теоретич. и прикладной электрохимии, Изд-во АН УССР, Киев, 1949, стр. 202.
7. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, Металлургиздат, 1953.
8. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, Москва, 1950.
9. Л. И. Каданер, Новейшие достижения гальваностегии, Изд-во Харьковского гос. ун-та, 1951, стр. 182.
10. Л. И. Каданер, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР Москва, 1953, стр. 421.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ, УЧАСТВУЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ НИОБИЯ И ТИТАНА

Е. И. Крылов и В. С. Колеватова

При исследовании процесса катодного восстановления ниобия и титана на ртутном капельном электроде из их сернокислых растворов, содержащих 70% H_2SO_4, выяснилось, что ниобий и титан дают четкие полярографические волны [1]. Было также установлено, что в обоих случаях восстановление происходит ступенчато в две стадии. Однако в имеющихся исследованиях [2] нет прямого указания о химизме электродных реакций при восстановлении ионов ниобия и титана. В связи с этим и возникла необходимость исследования химизма катодной реакции восстановления ионов титана и ниобия из их сернокислых растворов, т. е. определения числа электронов, участвующих в электродном процессе.

Число электронов (n), участвующих в электродном процессе, можно определить полярографическим методом двумя путями: из уравнения диффузионного тока Ильковича или из уравнения волны.

Уравнение Ильковича не может быть использовано для определения n в исследуемых нами процессах, так как в справочной литературе отсутствуют сведения о коэффициентах диффузии ионов ниобия и титана. Уравнение волны применимо лишь для обратимых процессов. Анализ же полученных полярографических волн титана и ниобия показал, что катодный процесс протекает в обоих случаях необратимо [3].

Очень удобным и точным методом для определения n является метод полярографической кулометрии; особенно, он незаменим в случае необратимых процессов. Впервые метод полярографической кулометрии был предложен С. Г. Майрановским и М. Б. Нейманом [4] для процесса восстановления сульфохлоридов на ртутном катоде. Позднее А. Г. Стромберг и Т. М. Маркачева [5] разработали метод полярографической кулометрии для исследования электродных процессов восстановления органических веществ. Ими была создана удобная конструкция электролизера, предложены новые методы расчета числа n и показана применимость этого метода для обратимых и необратимых процессов, протекающих на ртутном капельном катоде.

В нашем исследовании была принята методика, предложенная А. Г. Стромберг и Т. М. Маркачевой. В работе был использован электролизер, применяемый в полярографической кулометрии. Для увеличения поверхности капельного электрода применялся капилляр сравнительно большого диаметра. Скорость капания при высоте столба ртути около 25 см составляла 5 капель в 2 сек. Избыток ртути, вытекающей из капилляра, собирался в приемник. Анодом служила ртуть, заполняющая широкое колено сосуда.

Для кулометрирования использовались сернокислые растворы ниобия и титана содержащие свободную серную кислоту высокой концентрации. Растворы готовились следующим образом. Окислы ниобия Nb_2O_5 и титана TiO_2 сплавлялись с пиросульфатом калия при температуре 700°C. Плавы растворялись в 10% H_2SO_4. Полученные растворы подвергались гидролизу добавлением аммиака. Свежеосажденная титановая кислота H_4TiO_4 растворялась при нагревании в 70% H_2SO_4, ниобиевая кислота

NbO_3 — в концентрированной 96% серной кислоте. Полученный раствор азбавлялся при постоянном охлаждении водой до нужной концентрации ерной кислоты.

Для опытов отбиралось 0,7 мл раствора, так как главным условием спешности проведения эксперимента, как указывают А. Г. Стромберг Т. М. Маркачева, является малый объем электролита.

Предварительно в обычном полярографическом электролизере опреелялся потенциал электрода, при котором устанавливался предельный ок. Этот потенциал задавался на ртутный капельный электрод в опытах о полярографической кулометрии. Сила тока определялась при помощи еркального гальванометра чувствительностью $4{,}6 \cdot 10^{-9}$ А/мм.

Число электронов, участвующих в электродном процессе, рассчитыалось по формуле:

$$n = \frac{I_0}{2{,}3FVc_0} \frac{1}{k}, \tag{1}$$

де I_0 (амперы) и c_0 (моль/мл) — высота волны и концентрация вещества начальный момент времени; V (миллилитры) — объем электролита и — константа Фарадея.

Если построить график изменения величины логарифма I_0/I в зависиости от времени, то по углу наклона полученной прямой можно опреелить коэффициент k.

Аппаратура была проверена на примере восстановления таллия, для оторого были получены совпадающие результаты.

В опытах по восстановлению сернокислых ратворов ниобия и титана ассматривалась лишь волна, соответствующая первой стадии процесса. езультаты опытов представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Кулометрия сернокислого раствора ниобия

τ в мин.	$k \cdot 10^{-2}$	n	Примечание
30	1,2	1,79	Условия опыта:
45	1,08	1,87	
60	1,00	2,13	$I_0 = 11{,}05 \cdot 10^{-6}$ А
90	1,00	2,13	$c_0 = 12 \cdot 10^{-6}$ $\frac{\text{моль}}{\text{мл}}$
120	1,04	2,04	70% H_2SO_4
Среднее $n = 2{,}01$			$V = 0{,}7$ мл

Полученные данные показывают, что восстановление ниобия в первой тадии, соответствующее первой волне, протекает с приобретением двух лектронов:

$$Nb^{5+} + 2e = Nb^{3+},$$

восстановление титана — одного электрона:

$$Ti^{4} + e = Ti^{3+}.$$

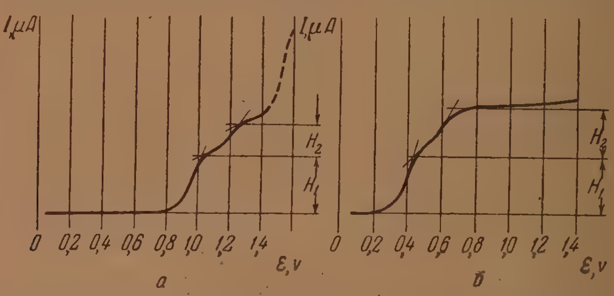
Число электронов, участвующих во второй стадии восстановления ниоия и титана, можно определить из полученных полярограмм, представленых на рисунке. Известно, что при ступенчатом восстановлении ионов меаллов на ртутном капельном электроде отношение диффузионных токов, твечающих первой и второй ступеням процесса, равно n_1/n_2, т. е. отноению числа электронов, участвующих в первой стадии восстановления, числу электронов — во второй стадии [6].

Таблица 2

Кулометрия сернокислого раствора титана

τ в мин.	$k \cdot 10^{-3}$	n	Примечание
30	0,70	1,18	Условия опыта:
60	0,73	1,13	$I_0 = 21{,}21 \cdot 10^{-6}$ А
90	0,80	1,03	$c_0 = 41{,}75 \cdot 10^{-6}$ $\frac{\text{моль}}{\text{мл}}$
120	0,85	0,97	66% H_2SO_4
150	0,83	0,99	$V = 0{,}7$ мл
			Условия опыта:
30	1,72	0,97	$I_0 = 12{,}22 \cdot 10^{-6}$ А
60	1,59	1,04	$c_0 = 20 \cdot 10^{-6}$ $\frac{\text{моль}}{\text{мл}}$
90	1,47	1,13	66% H_2SO_4
120	1,67	0,99	$V = 0{,}6$ мл
150	1,67	0,99	
Среднее $n = 1{,}08$			

Из рисунка следует, что высоты волн первой и второй стадий восстановле-ния относятся для ниобия, как H_1: $H_2 = 2:1$ и соответственно для тита-на, как $H_1 : H_2 = 1:1$. Таким образом можно считать установленным



Полярограммы сернокислых растворов титана и ниобия $L = m^{2/3}T^{1/6} = 0{,}372$ мг$^{2/3}$ сек$^{-1}$, содержание желатина 0,0126%. *а* — 53 м-моль/л Nb^{5+} в 70% H_2SO_4; *б* — 57 м-моль/л Ti^{4+} в 66% H_2SO_4

что во второй стадии восстановления ниобия и титана в сернокислых ра-творах принимают участие по одному электрону, т. е. имеют место сл-дующие процессы:

$$Nb^{3+} + e = Nb^{2+}$$

и

$$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}.$$

ВЫВОДЫ

1. Методом полярографической кулометрии установлено, что катодн-восстановление ниобия из его сернокислых растворов на первой стад-протекает с приобретением двух электронов

$$Nb^{5+} + 2e = Nb^{3+}.$$

2. Сопоставлением данных кулометрии и полярографии показано, что на второй стадии восстановления ниобия принимает участие один электрон

$$Nb^{3+} + e = Nb^{2+}.$$

3. Изучение процесса катодного восстановления сернокислых растворов титана показало, что обе стадии

$$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$$

и

$$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$$

протекают с приобретением одного электрона.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова

Поступила 22.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Крылов, В. С. Колеватова и В. А. Самарина, ДАН, 98, 593, 1954.
2. О. А. Есин, Журн. физ. химии, 14, 731, 1940; S. Celcer, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 4, 6319, 1932.; Elson, Trans. Amer. Chem. Soc., 75, 17, 1953.
3. Е. И. Крылов и В. С. Колеватова, Журн. аналит. химии, 1955.
4. С. Г. Майроновский и М. Б. Нейман, ДАН, 69, 85, 1951.
5. А. Г. Стромберг и Т. М. Маркачева, Журн. физ. химии, 28, 671, 1954.
6. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейм, Полярография, Госхимиздат, 9418, стр. 181.

ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ КАПЕЛЬ

А. И. Федосов

Как известно, на границе раздела электролита с другим веществом образуется двойной электрический слой. При наложении электрического поля обкладки двойного электрического слоя приходят в движение. Происходящий при этом снос зарядов вызывает появление разности потенциалов, препятствующей дальнейшему сносу.

Если бы разность потенциалов не могла выравниваться за счет проводимости электролита и жидкости капли, то движение, в конце концов, прекратилось бы, и мы получили бы поляризованную покоящуюся каплю. Но так как электролит и жидкость капли обладают некоторой электропроводностью, то образующаяся разность потенциалов частично выравнивается, движение не прекращается — устанавливается некоторый стационарный режим.

В работах А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича [1] рассматривается движение металлических капель. В этом случае электропроводность капли можно считать бесконечно большой, так что возникающие внутри капли разности потенциалов мгновенно выравниваются, и никакого торможения движения внутри капли не происходит, все торможение зависит от ограниченной проводимости электролита.

Представляет интерес вопрос о движении в электролитах капель плохо проводящих веществ. В этом случае будет, очевидно, происходить дополнительное, по сравнению с металлическими каплями, торможение движения. К этому результату можно придти, исходя и из энергетических соображений. Если удельное сопротивление вещества не равно нулю, то при прохождении в нем тока часть энергии необратимым образом переходит в теплоту. В случае металлических капель такие потери энергии происходят, в основном, только в электролите, потери в капле чрезвычайно малы. В случае же, например, масла потери энергии внутри капли уже не малы, а, наоборот, значительны.

Дополнительное рассеяние энергии приводит к дополнительному торможению, и масляная капля должна в равных условиях двигаться медленнее металлической.

Математически изменение условий задачи (конечная электропроводность капли) приводит к изменению граничных условий на поверхности капли для потенциала внутри капли. В остальном задача аналогична случаю, разобранному А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем.

Наша задача состоит в отыскании распределения скоростей в электролите и в жидкости капли (гидродинамическая часть) и в отыскании распределения потенциала в электролите и в капле (электростатическая часть).

Поскольку мы имеем дело с заряженными частицами в жидкостях, то распределение потенциала будет отражаться на распределении скоростей. В свою очередь, движение жидкости, увлекая электрические заряды, оказывает влияние на распределение потенциала. Другими словами, гидродинамическая и электростатическая задачи оказываются связанными между собой. Эта связь выражается соответствующим написанием граничных условий для обеих задач и дополнительным уравнением, которое в применении к границе раздела электролит-металл называется уравнением Липмана — Гельмгольтца:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta\varphi} = \varepsilon. \quad (1)$$

Здесь σ — поверхостное натяжение, ε — поверхностная плотность элек-
рического заряда внешней обкладки двойного слоя $\left(\varepsilon = \int_a^\infty \rho(r, \theta)\, dr\right.$, где
(r, θ) — объемная плотность заряда во внешней обкладке двойного слоя), $\Delta\varphi = (\varphi_{\text{капл}} - \varphi_{\text{эл}})_{r=a}$ — скачок потенциала на границе раздела электро-
ит — капля. Вывод уравнения (1) можно найти, например, в [2].

Если ограничиться случаем малых скоростей, что в действительности асто и осуществляется, то уравнения гидродинамики можно записать в токсовском приближении:

$$\begin{aligned} &\operatorname{grad} p = \mu \nabla^2 \mathbf{v}, \quad \operatorname{grad} p' = \mu' \nabla^2 \mathbf{v}'; \\ &\operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \qquad \operatorname{div} \mathbf{v}' = 0. \end{aligned} \tag{2}$$

В этих уравнениях и везде ниже буквы без штрихов относятся к электро-
иту, со штрихами — к жидкости капли.

Поставленную задачу будем решать в сферической системе координат началом в центре капли. В этой системе капля как целое покоится, электролит обтекает ее. Полярную ось направим параллельно напря-
женности электрического поля на бесконечности (**E**). Будем считать, кроме того, скорость электролита на бесконечности положительной, если е направление совпадает с направлением полярной оси. Тогда гранич-
ые условия на бесконечности будут иметь следующий вид:

$$r \to \infty \begin{cases} v_r = u \cos\theta, \\ v_\theta = -u \sin\theta, \end{cases} \tag{3}$$

де u — неизвестная пока скорость обтекания капли электролитом.

Граничные условия гидродинамической задачи на поверхности капли меют следующий вид:

$$r = a \begin{cases} v_r = v'_r = 0, \\ v_\theta = v'_\theta, \\ p_{rr} = p'_{rr}, \\ p_{r\theta} = p'_{r\theta}. \end{cases} \tag{4}$$

В этих уравнениях p_{rr}, $p_{r\theta}$ и т. д. означают составляющие тензора апряжений.

Следует заметить, что так как полярная ось является осью симметрии нашей задаче, то все величины, с которыми мы будем встречаться, е зависят от координаты φ, а v_φ и E_φ равны нулю.

Если предположить, что изменение поверхностного натяжения и ско-
ости настолько малы, что форма капли остается сферической, то в ачестве решения гидродинамических уравнений можно взять первые ферические гармоники [3]:

$$\begin{aligned} &v_r = \left(\frac{b_1}{\mu r} + \frac{b_2}{r^3} + b^3\right)\cos\theta; \quad v'_r = \left(\frac{a_1 r^2}{10\mu'} + a_2\right)\cos\theta; \\ &v_\theta = \left(-\frac{b_1}{2\mu r} + \frac{b_2}{2r^3} - b_3\right)\sin\theta; \quad v'_\theta = \left(-\frac{a_1 r^2}{10\mu'} - a_2\right)\sin\theta; \\ &p = b_0 + \frac{b_1}{r^2}\cos\theta; \quad p' = a_0 + a_1 r\cos\theta. \end{aligned} \tag{5}$$

Допущение, которое мы сделали выше, приводит к некоторому граничению нашей теории. Область применимости полученных резуль-
атов мы обсудим ниже.

Прежде чем определять входящие решения (5), неизвестные постоянные, необходимо решить электростатическую задачу, поскольку в граничные условия для указанных решений входит поверхностное натяжение, зависящее от распределения потенциала в электролите и в капле.

Уравнения электростатики для области вне двойного слоя имеют, как известно, следующий вид:

$$\nabla^2\varphi = 0; \quad \nabla^2\varphi' = 0. \tag{6}$$

Поскольку плотность зарядов в двойном слое убывает чрезвычайно быстро, мы можем считать, что уравнения (6) справедливы вплоть до $r = a$. Граничное условие на бесконечности в принятой выше системе координат запишется так:

$$r \to \infty, \quad \varphi = -Er\cos\theta. \tag{7}$$

В случае идеально поляризируемой капли граничное условие электростатической задачи на поверхности капли будет вытекать из условия стационарности задачи: конвективный электрический ток, вызванный сносом зарядов двойного слоя, должен уравновешиваться током проводимости

$$r = a \begin{cases} -k\,\dfrac{\partial\varphi}{\partial n} = \mathrm{div}_s \varepsilon v_{\mathrm{tg}}, \\ -k'\,\dfrac{\partial\varphi'}{\partial n'} = \mathrm{div}_s \varepsilon' v'_{\mathrm{tg}} \end{cases} \tag{8}$$

(в этих уравнениях $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$ означают направления нормалей к поверхности раздела, внешних по отношению к соответствующему объему). Кроме того, потенциал φ' должен оставаться конечным в центре капли.

В уравнениях (8) значок div_s означает поверхностную дивергенцию:

$$\mathrm{div}_s f = \frac{1}{a\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(f\sin\theta).$$

Поскольку направление по r совпадает с $\mathbf{n}'$ и противоположно $\mathbf{n}$, то два последних граничных условия можно записать в такой форме:

$$r = a \begin{cases} k\,\dfrac{\partial\varphi}{\partial r} = \mathrm{div}_s\, \varepsilon v_{\mathrm{tg}}, \\ k'\,\dfrac{\partial\varphi'}{\partial r} = -\,\mathrm{div}_s \varepsilon' v'_{\mathrm{tg}}. \end{cases} \tag{9}$$

Предположим, что внешнее электрическое поле настолько мало, что изменениями зарядов можно пренебречь по сравнению с самими зарядами, т. е. мы предполагаем, что $|\varepsilon - \varepsilon_0| \ll |\varepsilon_0|$, где ε_0 — плотность зарядов в отсутствие внешнего электрического поля. Это предположение эквивалентно уже ранее высказанному предположению о том, что изменение поверхностного натяжения мало по сравнению с самим поверхностным натяжением.

Выполнение нашего предположения позволяет нам воспользоваться приближенным равенством:

$$\mathrm{div}_s\, \varepsilon v_{\mathrm{tg}} = \varepsilon_0 \mathrm{div}_s\, v_{\mathrm{tg}}.$$

Если, кроме того, мы учтем, что $\varepsilon' = -\varepsilon$, а $v_{tg} = v'_{tg}$, то граничным условиям (8) можно будет придать следующий вид:

$$r = a \begin{cases} k\dfrac{\partial\varphi}{\partial r} = \varepsilon_0 \operatorname{div}_s v_{tg}, \\ k'\dfrac{\partial\varphi'}{\partial r} = \varepsilon_0 \operatorname{div}_s v'_{tg}. \end{cases}$$

В эти уравнения мы должны подставить значение касательной слагающей скорости, взятое из выражений (5).

Удобно записать касательную слагающую скорости в виде

$$v_{tg} = v_0 \sin\theta,$$

где

$$v_0 = -\frac{a_1 a^2}{5\mu'} - a_2. \tag{9}$$

Окончательно граничные условия электростатической задачи принимают форму:

$$r = a;\ k\frac{\partial\varphi}{\partial r} = k'\frac{\partial\varphi'}{\partial r} = \frac{2v_0\varepsilon_0}{a}\cos\theta. \tag{10}$$

Решение для потенциалов будем искать в следующем виде:

$$\varphi = \alpha E r\cos\theta, \quad \varphi' = \alpha' E r\cos\theta,$$

где α и α' — функции одного только r.

Подставляя φ и φ' в уравнения (6), получим два одинаковых уравнения для α и α':

$$\begin{aligned} \frac{d^2\alpha}{dr^2} + 4\frac{d\alpha}{dr} = 0, \\ \frac{d^2\alpha'}{dr^2} + 4\frac{d\alpha'}{dr} = 0. \end{aligned} \tag{11}$$

Уравнения (11) легко интегрируются:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{A_1}{r^3} + A_2, \\ \alpha' &= \frac{A'_1}{r^3} + A'_2. \end{aligned} \tag{12}$$

Для потенциала φ получаем выражение

$$\varphi = E\left(\frac{A_1}{r^3} + A_2\right) r\cos\theta.$$

Граничное условие на бесконечности дает $A_2 = -1$. Подставляя φ в граничное условие (10), найдем

$$E\left(-1 - \frac{2A_1}{a^3}\right) = \frac{2v_0\varepsilon_0}{ka},$$

откуда

$$A_1 = \left(-\frac{1}{2} - \frac{v_0\varepsilon_0}{kEa}\right) a^3$$

следовательно,

$$\varphi = -E\left[r + \left(\frac{1}{2} + \frac{\varepsilon_0 v_0}{kEa}\right)\frac{a^3}{r^2}\right]\cos\theta. \tag{13}$$

Из уравнения (11) для потенциала внутри капли получим выражени

$$\varphi' = E\left(\frac{A_1'}{r^2} + A_2' r\right)\cos\theta.$$

Так как потенциал φ' должен оставаться конечным в центре капл то $A_1' = 0$.

Из граничного условия (10) найдем

$$A_2' = \frac{2\varepsilon_0 v_0}{k' E a}.$$

Следовательно,

$$\varphi' = \frac{2\varepsilon_0 v_0}{ak'} r \cos\theta. \qquad (14$$

Из выражения (14) видно, что если бы капля покоилась, то поте циал внутри капли был бы постоянен. Этого конечно, и следовало ожи дать: внешнее электрическое поле не может проникнуть в проводящу частицу.

То обстоятельство, что частица движется, заметным образом сказы вается на распределении поля: поле появляется и внутри частицы. Эт внутренее электрическое поле однородно.

Потенциал внутри капли, как это видно из формулы (14), пропорци нален поверхостной плотности зарядов во внутренней обкладке двойног слоя и скорости движения поверхности. Результат понятен: поле внутр капли создается сносимыми зарядами обкладки двойного слоя, а он сносятся тем больше, чем больше этих зарядов на поверхности и че больше скорость движения, которое их сносит.

Кроме того, чем больше сопротивление капли, тем больше зарядо будет скапливаться на задней части капли, тем сильнее будет поле внут ри капли. Этот вывод подтверждается формулой (14), из которой видно что поле внутри капли пропорционально удельному сопротивлению капли Теперь, когда мы нашли распределение поля в капле и в электролите можно приступить к отысканию неизвестных постоянных, входящих решение гидродинамической задачи. Прежде всего займемся уравнением (1) При его помощи можно для поверхностного натяжения получить выра жение

$$\sigma = \sigma_{\pi/2} + \int_{\pi/2}^{\theta} \frac{\partial\sigma}{\partial\Delta\varphi}\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\theta}\,d\theta = \sigma_{\pi/2} + \int_{\pi/2}^{\theta} \varepsilon \frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\theta}\,d\theta.$$

Поскольку мы считаем изменения ε малыми, то, пренебрегая членами второго порядка малости, выражению для поверхностного натяжени можно придать следующий вид:

$$\sigma = \sigma_{\pi/2} + \varepsilon_0\left[\Delta\varphi(\theta) - \Delta\varphi(\pi/2)\right]. \qquad (15$$

Из выражений (13) и (14) получаем

$$\Delta\varphi = (\varphi' - \varphi)_{r=a} = \left[\varepsilon_0 v_0\left(\frac{1}{k} + \frac{2}{k'}\right) + \frac{3}{2}aE\right]\cos\theta. \qquad (16$$

Легко заметить, что, в конечном счете, математически отличие наше задачи от случая, разобранного В. Г. Левичем и А. Н. Фрумкиным состоит в иной форме скачка электростатического потенциала. Но мы можем придать этому скачку внешне тот же вид, что и в теори А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича.

Для этого введем обозначение:

$$\frac{1}{k} + \frac{2}{k'} = \frac{1}{k_1}.$$

В таком случае

$$\Delta\varphi = \left(\frac{\varepsilon_0 v_0}{k_1} + \frac{3}{2}\, aE\right)\cos\theta.$$

Теперь математически задача не отличается от задачи А. Н. Фрумкина и В. Г. Левича, и мы сразу можем написать для скорости электрокапиллярного движения капли с конечной электропроводностью выражение

$$u = \frac{\varepsilon_0 aE}{2\mu + 3\mu' + \varepsilon_0^2 \frac{1}{k_1}}.$$

В старых обозначениях

$$u = \frac{\varepsilon_0 aE}{2\mu + 3\mu' + \varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{k'}\right)}. \qquad (17)$$

Для металла ($k = \infty$) формула (17) переходит в формулу, полученю А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем.

Из формулы (17) видно, что заряд двойного слоя играет в электроиллярном движении двоякую роль: с одной стороны, он является ичиной движения, поэтому в числителе выражения для электрокапилрной скорости содержится плотность заряда; с другой стороны, сноые при движении заряды двойного слоя являются источником торкения движения, что отражается членом $\varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k} + \frac{2}{k'}\right)$, содержащимся наменателе обсуждаемой формулы.

Двоякая роль заряда приводит к тому, что скорость электрокапиллярго движения имеет максимум в зависимости от величины заряда. Макиум скорости соответствует значению поверхностной плотности заряда

$$\varepsilon_{\text{макс}} = \sqrt{\frac{2\mu + 3\mu'}{\frac{1}{k} + \frac{2}{k'}}}.$$

Для этого значения скорость равна

$$u_{\text{макс}} = \frac{aE}{2\sqrt{(2\mu + 3\mu')\left(\frac{1}{k} + \frac{2}{k'}\right)}}. \qquad (18)$$

Если взать для входящих в выражение для электрокапиллярной орости величин значения

$$\mu = 10^{-2} \text{ пуаз}, \quad k' = 10^{-13}\,\Omega^{-1}\,\text{см}^{-1},$$

$$\mu' = 0{,}5 \text{ пуаз}, \quad E = 1\,\text{V}/\text{см},$$

$$a = 3\cdot 10^{-2} \text{ см},$$

для значения плотности заряда, соответствующего максимальной велине скорости, и для самой этой величины мы получим

$$\varepsilon_{\text{макс}} \sim 3\cdot 10^{-2} \text{ абс.эл.ст.ед.}/\text{см}^2, \quad u_{\text{макс}} \sim 10^{-4} \text{ см}/\text{сек}.$$

В зависимости от величины заряда могут осуществляться два режим движения капли. Режим движения будет определяться безразмерно величиной

$$\frac{\varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k}+\frac{2}{k'}\right)}{2\mu+3\mu'}.$$

Если эта величина значительно меньше единицы, то приближенно

$$u=\frac{\varepsilon_0 aE}{2\mu+3\mu'}.$$

В случае очень вязкой среды ($\mu\gg\mu'$)

$$u=\frac{1}{2}\,\frac{\varepsilon_0 aE}{\mu}.$$

Это выражение только численным коэффициентом отличается от соо ветствующего выражения для скорости капли, несущей свободный заря ε_0, в неэлектролите. Если

$$\frac{\varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k}+\frac{2}{k'}\right)}{2\mu+3\mu'}\gg 1,$$

то приближенно

$$u=\frac{aE}{\varepsilon_0\left(\frac{1}{k}+\frac{2}{k'}\right)}.$$

В этом случае скорость капли уже оказывается обратно пропорци нальной поверхностной плотности заряда в двойном слое.

Для эмульсий справедливо неравенство $k\gg k'$, поэтому для эмул сий электрокапиллярная скорость приближенно равна

$$u=\frac{ak'E}{2\varepsilon_0},$$

т. е. в этом случае электрокапиллярная скорость оказывается пропо циональной удельной электропроводности капли. Поскольку электр проводность капли эмульсии чрезвычайно мала, то и электрокапиллярна скорость такой капли мала.

В отличие от электрокапиллярной скорости металлической капл электрокапиллярная скорость капли эмульсии — того же порядка, что электрокинетическая скорость. Поэтому при экспериментальном исслед вании электрокапиллярного движения капель эмульсий следует прим нять те же способы, что и при исследовании электрокинетического дв жения.

В заключение рассмотрим вопрос о рассеянии энергии при движени капли. Энергия будет рассеиваться двумя путями. Во-первых, час энергии будет рассеиваться вследствие наличия внутреннего трения во-вторых, часть энергии будет превращаться в джоулево тепло.

Величина энергии, рассеиваемой вследствие наличия внутреннег трения, для безвихревого движения равна, как известно,

$$W=\frac{\mu}{2}\oint\frac{\partial v^2}{\partial n}\,ds,$$

где $\mathbf{n}$ — внешняя нормаль к поверхности, ограничивающей исследуемы объем.

Вязкие потери в капле будут равны

$$W' = 24\,\pi\mu' a u^2.$$

Соответствующие потери в электролите

$$W = 6\pi\mu a u^2.$$

Джоулево тепло равно, как известно,

$$Q = k\int \mathbf{E}^2 d\tau \quad (d\tau \text{ — элемент объема}).$$

Потери на джоулево тепло в капле равны

$$Q' = \frac{12\pi\varepsilon_0^2 a u^2}{k'}.$$

Потери на джоулево тепло в электролите, происходящие за счет ля, вызванного движением капли, равны

$$Q = k\int [\mathbf{E}(u) - \mathbf{E}(0)]^2\, d\tau = \frac{6\pi\varepsilon_0^2 a u^2}{k}.$$

Отношение потерь энергии на джоулево тепло к вязким потерям ергии равно

$$\frac{Q + Q'}{W + W'} = \frac{\varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k} + \frac{2}{k'}\right)}{\mu + 4\mu'}.$$

Эта величина в зависимости от величины заряда поверхности может ыть и больше и меньше единицы, т. е. потери энергии на джоулево пло могут превосходить вязкие потери, но могут быть и меньше их.

Мы рассмотрели случай движения идеально поляризуемой капли. действительности иногда следует учитывать, что через границу раздела ектролит — капля может проходить ток. В этом случае подвижность пли падает. Математически изменение задачи сказывается в изменении аничных условий на поверхности капли:

$$r = a\begin{cases} -k\,\dfrac{\partial\varphi}{\partial n} = \operatorname{div}_s \varepsilon v_{tg} + i, \\ -k'\,\dfrac{\partial\varphi'}{\partial n'} = \operatorname{div}_s \varepsilon' v_{tg} - i, \end{cases} \tag{19}$$

де i — плотность тока, текущего через поверхность капли от электроита к капле.

В простейшем случае слабых токов можно считать зависимость плотости тока от скачка потенциала на поверхности капли линейной:

$$i = \frac{\varphi - \varphi'}{w}. \tag{20}$$

В этом случае нетрудно получить выражение для скорости движения апли

$$u = \frac{\varepsilon_0 a E}{(2\mu + 3\mu')\left[1 + \frac{a}{2w}\left(\frac{1}{k} + \frac{2}{k'}\right)\right] + \varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k'} + \frac{2}{k'}\right)}. \tag{21}$$

Как и следовало ожидать, скорость неидеально поляризуемой капли равных условиях меньше скорости идеально поляризуемой капли.

В случае, если связь плотности тока со скачком потенциала не выражается такой простой формулой, как (20), уже нельзя считать форму капли сферической и ограничиваться первыми членами разложения решения по сферическим гармоникам.

В заключение мы рассмотрим ограничение, которое налагает на нашу теорию предположение о сферической форме идеально поляризуемой капли. Очевидно, мы можем считать форму капли сферической, если выполняется неравенство

$$\frac{|\sigma-\sigma_0|}{\sigma_0}\ll 1, \qquad (22)$$

где σ_0 — величина поверхностного натяжения в какой-нибудь определенной точке капли, а σ — поверхностное натяжение в произвольной точке. В качестве σ_0 можем взять значение поверхностного натяжения на экваторе, т. е. $\sigma_{\pi/2}$. В таком случае, учитывая, что $\sigma=\sigma_{\pi/2}-\varepsilon_0\Delta\varphi$, неравенство (22) можно записать так: $|\varepsilon_0\Delta\varphi|/\sigma_0\ll 1$.

Подставляя в это выражение значение $\Delta\varphi$ из (16) и учитывая (17) выражение для v_0, получим

$$\frac{3}{2}\frac{aE\,|\varepsilon_0|}{\sigma_0}\,\frac{2\mu+3\mu'}{(2\mu+3\mu')+\varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k}+\frac{2}{k'}\right)}\ll 1.$$

Если

$$2\mu+3\mu'\gg\varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k}+\frac{2}{k'}\right)$$

или

$$2\mu+3\mu'\sim\varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k}+\frac{2}{k'}\right),$$

то выражение (22) дает для границ применимости нашей теории следующее выражение: $aE\,|\varepsilon_0|/\sigma_0\ll 1$. Если $\sigma_0\sim 80$ эрг/см^2 и $|\varepsilon_0|\sim 10^{-5}$ кулон/см^2, то форму капли можно будет считать сферической, при условии

$$aE\ll 1\text{V},$$

которое означает, что падение потенциала на протяжении капли не должно превышать по порядку величины один вольт.

Рассмотрим случай

$$\varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k}+\frac{2}{k'}\right)\gg 2\mu+3\mu'.$$

Этот случай осуществляется либо в плохо проводящих разбавленных растворах, когда $1/k$ велико, либо с плохо проводящими каплями, когда велико $1/k'$.

Неравенство (22), принимающее вид

$$\frac{3}{2}\frac{aE\,|\varepsilon_0|}{\sigma_0}\,\frac{2\mu+3\mu'}{\varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k}+\frac{2}{k'}\right)}\ll 1,$$

уже не налагает, по сути дела, никакого ограничения на теорию, так как коэффициент

$$\frac{2\mu+3\mu'}{\varepsilon_0^2\left(\frac{1}{k}+\frac{2}{k'}\right)}\ll 1.$$

Так, для приведенных выше значений μ, μ', k, k' и ε_0

$$aE\gg 10^9\,\text{V},$$

что в реальных случаях всегда выполняется.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность оф. В. Г. Левичу за неизменную помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Вычислена скорость электрокапиллярного движения идеально по-ризуемой капли с конечной электропроводностью.
2. Вычислена скорость электрокапиллярного движения неидеально ляризуемой капли в случае слабых токов.
3. Рассмотрены границы применимости полученных результатов.

Читинский государственный педагогический институт

Поступила 13.VIII.1954

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 19, 573, 1945; 21, 689, 953, 1335, 1947.
М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ. М., 1937, стр. 406; В. Наумов, Химия коллоидов, Госхимиздат, 1930; А. Эйкен, Курс химической физики, т. 2, М.—Л., 1933, стр. 192.
Г. Ламб, Гидродинамика, Гостехиздат, М.—Л., 1947.

К ВОПРОСУ О РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Л. И. Каданер

Вопросы распределения тока и металла на поверхности электрод являются существенно важными для гальванотехники, а также отчас для электрометаллургии. В этой связи заслуживает одобрения начавша ся дискуссия по проблеме рассеивающей способности* на страниц Журнала физической химии [1].

С нашей точки зрения, при оценке методов исследования рассеива щей способности необходимо четко разграничить вопросы, возникающие связи с проблемой равномерности распределения металла на поверхнос катода. Попутно отметим также, что нельзя согласиться с утверждени А. В. Измайлова [1] о том, что «до сего времени отсутствует ясность в пон мании природы рассеивающей способности». Влияние основных фактор на распределение тока и металла на электродах изучено достаточно хор шо. Однако строгий аналитический количественный расчет влияния о дельных факторов в большинстве конкретных случаев оказывается нев полнимым.

Оценивая различные методы измерения рассеивающей способност А. В. Измайлов отмечает, что «эти методы дают относительное представ ние о рассеивающей способности электролитов и приносят мало поль при выборе рабочих условий для каждого отдельного случая», что резу таты измерений (по Герингу и Блюму) «не могут быть применены для сл чая покрытия изделий сложного профиля», что результаты расчет (графический способ) «не могут дать представления о распределении мета ла на рельефном катоде», что «количественная характеристика рассеи ющей способности неразрывно связывается с методикой работы и завис от условий эксперимента», что «предлагаемые формулы часто не примен мы в практических условиях».

Все эти замечания, сделанные А. В. Измайловым, совершенно прави ны. Однако эти замечания отнюдь не характеризуют с отрицательной с роны те или иные методы измерения рассеивающей способности. Рав мерность распределения покрытий зависит от электрохимических и г метрических факторов. Поэтому при всех прочих равных условиях рав мерность распределения металла на поверхности катода, полученная д различных конфигураций электродов и электролизера, будет различно Будут ли при измерении рассеивающей способности выбраны плоские тоды, расположенные параллельно аноду, либо катод, расположенн под углом к аноду, либо катод другой конфигурации, полученные резу таты всегда оказываются другими при переходе к электродам иных р меров и другой конфигурации. Естественно, что принципиально невозмо но построить такую модель, для которой распределение металла на кат получалось бы таким же, как в любых других конкретных случая В этой связи, в частности, теряет смысл замечание А. В. Измайлова о т что «Применение плоских параллельных электродов неудобно в том ношении, что результаты измерений в лабораторных ваннах не могут бы применены для случая покрытия изделий сложного профиля».

---

* Статья А. В. Измайлова относится, конечно, не только к методам измере рассеивающей способности, а ко всей проблеме в целом.

К проблеме рассеивающей способности, возникшей в связи с неравно-ерностью распределения гальванических покрытий на поверхности ка-да, относятся две совершенно самостоятельные основные задачи. Одна них — более сложная — заключается в выяснении распределения ка и металла при заданной конфигурации электродов и электролизера и хождении оптимальных условий электролиза, обеспечивающих наиболь-ую равномерность покрытий.

Вторая задача заключается в том, чтобы на основании данных об эле-рохимических факторах дать приближенную количественную оценку ектролиту в смысле возможности получения равномерных покрытий. этой задаче тесно примыкает оценка влияния отдельных факторов на вномерность распределения покрытий.

Расчет распределения тока на электродах по существу сводится к счету электростатического поля, осложняющемуся влиянием катодной анодной поляризации. Как известно, такой расчет, даже без осложня-щего влияния поляризации для электродов простейших форм, представ-ет большую трудность. Расчет заметно упрощается для случаев, ког-задача может быть сведена к плоскопараллельному полю. Так, в общем де известно решение для полей двух параллельно расположенных полу-оскостей, для двух плоскостей, сходящихся под углом, для полей парал-льных некоаксиальных цилиндров с круговыми сечениями и т. д. В ряде учаев, для решения задачи поля ограниченной части контура может ть применена формула Кристофеля—Шварца [2, 3]. В отдельных случаях жет быть использован метод зеркальных изображений и т. д. [3, 4]. Одна-, как уже было отмечено, расчет распределения тока в электролизере ложняется благодаря явлениям катодной и анодной поляризации.

Тем не менее в случае незначительной поляризуемости катода, напри-р в кислых цинковом и медном электролитах, в никелевом электроли-, для расчета могут быть непосредственно использованы уравнения ектростатического поля. Для цианистых и щелочных электролитов и расчете поля, естественно, должна обязательно учитываться поляри-ция электродов.

Попытка общего аналитического решения этой задачи была предпри-та в наших работах [5]. Однако упрощающие допущения — прямоли-йность распространения силовых линий — обесценили полученные зультаты, хотя выведенные при этом уравнения позволили вскрыть аимосвязь между отдельными параметрами электролиза.

Во многих практических случаях формы электродов (покрываемых едметов) настолько сложны, что аналитический расчет поля оказы-ется невозможным. Для этих случаев в электротехнической практике лучил применение графический метод построения картины поля. Этот тод применительно к расчету поля электролизера, т. е. с учетом поля-зации, получил дальнейшее развитие в работах Г. В. Форсблома [6]. нако построение картины поля при помощи графического метода тре-ет значительной затраты времени даже при известном навыке.

Также трудоемок применяемый в электротехнике для построения кар-ны поля способ потенциальной сетки.

Для построения картины поля многими исследователями был исполь-ван экспериментальный способ [7] — так называемый «способ электро-тической ванны», применяемый физиками с XIX в. Этот способ был раз-т в последние годы в работе [8] и усовершенствован в [9]. Тем не менее этот способ, даже в усовершенствованном варианте, оказывается все же удоемким.

Более удобным является способ, разработанный нами [10], позволяю-ий, минуя построение картины поля, получить данные о распределении ка для ряда конфигураций электродов.

Независимо от принятого метода, построением поля и выяснением кар-ны распределения тока и металла на электродах не завершается решение

задачи. Дальнейший этап заключается в том, чтобы, изменяя параметр электролиза, получить соответственно данные о распределении тока сопоставляя последние, определить оптимальные условия электролиза В связи с этим возникает задача о выборе критерия равномерности, кото рый мог бы служить мерилом при оценке режима электролиза.

В подавляющем большинстве при оценке равномерности решающим я ляется расход металла. Критерием равномерности соответственно буде служить относительное количество полезно израсходованного металла

$$\mathrm{K}_{\mathrm{p}_1}=\frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{л}}} \text{ или } \mathrm{K}_{\mathrm{p}_2}=\frac{M_{\text{п}}}{M_{\text{л}}+M_{\text{п}}}, \quad (1)$$

где $M_{\text{п}}$ — вес полезно израсходованного металла (т. е. вес металла, и расходованного для нанесения покрытия при совершенно равномерно его распределении): $M_{\text{л}}$ — вес излишне нанесенного металла. Величины К и $\mathrm{K}_{\mathrm{p}_2}$ соответственно будут равны

$$\mathrm{K}_{\mathrm{p}_1}=\frac{\delta_{\text{мин}}}{\delta_{\text{ср}}-\delta_{\text{мин}}} \text{ и } \mathrm{K}_{\mathrm{p}_2}=\frac{\delta_{\text{мин}}}{\delta_{\text{ср}}}, \quad (2)$$

где $\delta_{\text{мин}}$ — толщина покрытия на наиболее удаленном или экранирова ном участке: $\delta_{\text{ср}}$ — средняя толщина покрытия.

Если выход по току практически не изменяется с плотностью тока,

$$\mathrm{K}_{\mathrm{p}_1}=\frac{D_{\text{мин}}}{D_{\text{ср}}-D_{\text{мин}}} \text{ и } \mathrm{K}_{\mathrm{p}_2}=\frac{D_{\text{мин}}}{D_{\text{ср}}}, \quad (3)$$

где $D_{\text{мин}}$ и $D_{\text{ср}}$ — соответственно минимальная и средняя плотности ток

Получив данные о распределении металла на поверхности электро или данные о средней толщине покрытия и толщине покрытия на наиб лее удаленном или экранированном участке, вычисляют величину K_{p} д различных значений того или иного параметра. Затем, построив крив зависимости K_{p} от значения соответствующего параметра, определяю оптимальное значение последнего.

Статья А. В. Измайлова заканчивается весьма пессимистическим у верждением, «что до сего времени еще нет объективного критерия рассеив ющей способности».

Вопрос о критерии нельзя отрывать от требований промышленной пра тики. В большинстве случаев, как уже отмечалось, проблема равномерн сти покрытий связывается с расходом цветных металлов. Соответствен объективным критерием равномерности будет служить относительное к личество полезно израсходованного металла $\mathrm{K}_{\mathrm{p}_1}$ и $\mathrm{K}_{\mathrm{p}_2}$ (кстати, эта вел чина совпадает с относительным количеством полезно использованно тока).

При использовании экспериментальных способов построения по в ряде случаев (например, в случае больших размеров предметов) возн кает необходимость в применении модели меньшей величины. Одна распределение плотностей тока на уменьшенной модели, геометричес подобной исследуемому предмету, будет соответствовать распределен плотности тока на поверхности предмета натуральной величины тол при отсутствии поляризаций.

В. П. Машовец и Г.В. Форсблом [11] показали, как соответственно изм нению размеров должны изменяться соотношения между отдельными п раметрами при моделировании, например значения электропроводнос и поляризуемости электродов. Это решение, представляющее принципиал ный интерес, тем не менее в большинстве практических случаев окажет несостоятельным из-за невозможности перехода (при переходе от пре мета натуральной величины к модели) к такому электролиту, у которо

рого соответственно изменились бы поляризуемость и электропровод-ость.

Для предметов сравнительно простых форм может быть найдено и дру-ое решение. Можно определить, как должна изменяться форма предмета ри изменении линейных размеров с тем, чтобы была сохранена картина аспределения тока. Применяя упрощающие допущения о прямолиней-ости распространения силовых линий, мы получили решение задачи для лоскопараллельного поля об изменении формы модели — при заданном зменении линейных размеров [12]. Путь решения задачи может предста-ить практический интерес. В общем же следует сказать, что задача о мо-елировании ожидает еще своего решения.

Практический интерес представляет моделирование при сохранении инейных размеров. Нами было показано, что ряд сравнительно сложных орм может быть сведен при помощи моделирования к более простым, что блегчает решение задачи о распределении тока на поверхности электродов. римеры таких моделей приведены в нашей работе.

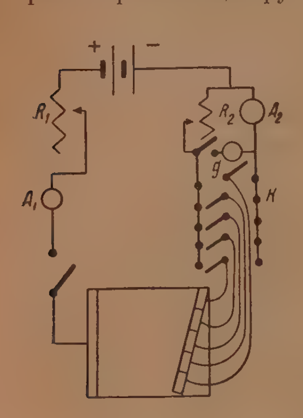
Вторая основная задача, связанная с проблемой рассеивающей пособности, заключается в том, чтобы на основании электрохимических акторов оценить электролит с точки зрения возможности получения равно-ерных покрытий. Такая оценка необходима для того, чтобы дать воз-ожность технологам ориентироваться в выборе состава электролита, ежима электролиза и т. д. Конечно, в конкретных условиях равномер-ость распределения покрытия будет зависеть также от геометрических акторов; тем не менее влияние основных электрохимических факторов казывается однозначным.

Для оценки электролитов получил широкое распространение способ еринга и Блюма [13]. Этот способ действительно, как отмечает А. В. Из-айлов [1], дает относительное представление о рассеивающей способ-ости электролитов. Основной недостаток способа Геринга и Блюма за-лючается прежде всего в том, что для оценки электролита ими выбран роизвольный критерий равномерности. Вторым недостатком является о, что величина рассеивающей способности определяется по двум точкам. результате эта величина оказывается не зависящей от хода поляриза-ионной кривой и кривой изменения выходов по току с плотностью тока и ычисляется лишь по двум значениям потенциалов и двум значениям ыходов по току. В этом отношении способ определения распределения еталла на изогнутом катоде, предложенный Н. Т. Кудрявцевым [14], меет несомненное преимущество. На распределение металла здесь ока-ывает влияние ход поляризационной кривой и кривой изменения выходов о току с плотностью тока. Однако ценность этого способа теряется, если качестве критерия равномерности принять отношение толщины покры-ия в двух точках — на наиболее удаленном и ближайшем от анода участ-ах электрода. В этом случае повторяется один из существенных недостат-ов способа Геринга и Блюма. Вместе с тем оценка электролита по вели-ине критерия равномерности, предложенного нами, позволяет учиты-ать количественно характер распределения плотностей тока и металла о всей поверхности электрода. Заметим попутно, что модель Н. Т. Куд-явцева может быть упрощена. Поле двух анодов и изогнутого в двух естах катода может быть разбито на три симметричных участка. Поэтому зогнутый катод можно заменить пластинкой (катодом), расположенной од соответствующим углом к аноду, что упрощает исследование поля.

Применение весового и даже струйного (или капельного) способов пределения толщины покрытия на различных участках катода связано о значительной потерей времени. Помимо того, применение этих методов ребует достаточной длительности ведения процесса электролиза. Нами рименен упрощенный способ, позволяющий в течение нескольких ми-ут получить картину распределения тока на наклонном катоде (либо а катоде другой формы).

Сущность способа сводится к следующему. Несколько одинаковых по размеру пластинок прямоугольной формы набираются в оправку, изготовленную из органического стекла (или другого непроводящего материала), так, что между пластинками остается весьма незначительный зазор ~1 мм). Каждая пластинка зажимается в оправке при помощи контактирующего винта. Пластинки в качестве катодов помещаются в прямоугольный электролизер под углом к плоскому прямоугольному аноду, примыкающему к стенке электролизера (см. рисунок). Тыльная сторона пластинок-катодов изолируется при помощи химически стойкого лака.

К каждой катодной пластинке подводится раздельно ток от коммутатора K. При помощи группы переключателей коммутатора или группового переключателя и амперметра A_2 может быть осуществлено поочередное измерение силы тока на каждой пластинке. При этом при помощи реостата R_1 поддерживается постоянной суммарная сила тока на всех электродах, измеряемая амперметром A_1. Для того чтобы исключить влияние падения напряжения в амперметре A_2 и тем самым обеспечить подачу равных потенциалов на все электроды, в сеть включен компенсирующий реостат R_2. Момент компенсации фиксируется гальванометром g.



Измерив силу тока на каждом электроде при постоянной суммарной силе тока, получают картину распределения тока. Распределение металла получают умножением на соответствующие значения выходов по току. Описанный способ, помимо значительной экономии времени, позволяет выявить раздельно влияние поляризации и выходов по току на распределение металла по поверхности катода.

Для оценки «рассеивающей способности» представляется целесообразным использовать большое число ранее выполненных исследований электропроводности, электродной поляризации и выходов по току в различных электролитах. В соответствии с этим нами был предложен критерий равномерности в дифференциальной форме, учитывающий влияние всех указанных параметров, и выведена формула для расчета. При этом критерий равномерности в дифференциальной форме остается равноценным критерию $M_п/M_л$[15]. Расчетные формулы, выведенные нами, дают также некоторые указания на взаимосвязь между электрохимическими и геометрическими факторами.

В связи с расчетными формулами критерия нельзя оставить нерассмотренным вопрос о влиянии отдельных факторов на характер распределения металла на катоде. Вопрос этот достаточно подробно разобран в работе [16]. Поляризуемость катода (независимо от природы поляризации) и изменение выходов по току с плотностью тока всегда оказывают однозначное влияние на равномерность распределения металла.

Поляризуемость анода, в зависимости от конфигурации и взаимного расположения электродов, может оказывать как положительное (чаще), так и отрицательное влияние на равномерность распределения металла на катоде. Однако это влияние количественно намного меньше влияния поляризуемости катода; в большинстве случаев оно незначительно. Поэтому при расчете критерия равномерности влиянием поляризуемости анода можно пренебречь.

Повышение электропроводности всегда увеличивает только положительное влияние поляризуемости катода и в этом смысле оказывает однозначное влияние на равномерность покрытий. В то же время повышение электропроводности увеличивает как положительное, так и отрицательное влияние поляризуемости анода. Однако, так как роль поляризуемо-

сти катода всегда значительно больше роли поляризуемости анода, можно считать влияние электропроводности практически однозначным.

Таким образом, влияние решающих электрохимических факторов — изменения выхода по току с плотностью тока и поляризуемости катода, а также влияние электропроводности — однозначно, и их учет для оценки электролитов вполне правомерен. Эти факторы в их взаимосвязи определяют возможность получения равномерных осадков.

Влияние расстояния между электродами, вопреки представлениям ряда авторов, не может быть выяснено из формул Геринга и Блюма и различных модификаций этой формулы. Все они позволяют получить относительные данные о влиянии электрохимических факторов. При этом сопоставление электролитов должно осуществляться и осуществляется в каких-либо строго одинаковых геометрических условиях. Поэтому, если в указанные формулы и входит величина l (расстояние между анодом и катодом), то только как постоянная, а отнюдь не переменная величина.

Вообще же расстояние между электродами различно влияет на равномерность распределения тока на электродах, в зависимости от характера поля. Так, строгое аналитическое исследование поля двух параллельных полуплоскостей показывает, что с увеличением расстояния между полуплоскостями равномерность распределения тока уменьшается — возрастает относительная нагрузка на края электрода. В случае поля плоскости и цилиндра кругового сечения (образующие цилиндра параллельны плоскости) с увеличением расстояния равномерность распределения тока, наоборот, будет возрастать и т. д. Таким образом влияние межэлектродного расстояния, в зависимости от геометрии поля, разнозначно сказывается на равномерности распределения тока и соответственно металла.

В своей статье А. В. Измайлов, ссылаясь на работы Н. Т. Кудрявцева, фиксирует внимание на том, что величина рассеивающей способности при экспериментальном исследовании получалась часто различной при различной продолжительности электролиза. Действительно, по мере протекания электролиза, будь то экспериментальная установка или промышленная ванна, происходит постепенное перераспределение плотностей тока во времени. Это объясняется тем, что на участках с различными плотностями тока получаются осадки различного качества. На участках с большей плотностью тока получаются более шероховатые осадки, что приводит к местному снижению плотности тока.

Влияние микрорельефа на распределение тока по макрорельефу, как показали наши исследования, оказывается в ряде случаев весьма значительным [10]; оно тем больше, чем больше поляризуемость катода.

Отметим также, что, как показали наши исследования, изменение микрорельефа в процессе электролиза должно значительно меньше сказаться при работе на установке Геринга и Блюма, чем при работе на установке Н. Т. Кудрявцева.

Подводя итог вышесказанному, еще раз отметим безосновательность пессимистических выводов, сделанных А. В. Измайловым. Объективный критерий равномерности существует, и его объективность определяется требованиями, предъявляемыми промышленностью. Для оценки электролитов, с точки зрения возможности получения в них равномерных осадков, существует ряд вполне приемлемых способов (экспериментальных, графических и аналитических). Из числа экспериментальных способов заслуживает предпочтения способ Н. Т. Кудрявцева и его возможные вариации. Работами последних лет с достаточной четкостью и убедительностью показано влияние электрохимических факторов на равномерность покрытия. О влиянии геометрических факторов на равномерность распределения тока достаточно наглядное представление дает ряд решенных задач для конкретных случаев электростатического поля.

Из важных задач, связанных с проблемой распределения металла на электродах, ожидает строго аналитического решения задача построения

картины поля и определения распределения тока на катоде в общем и частном случаях, а также примыкающая к ней задача моделирования.

Институт советской торговли
Харьков

Поступила
9. IX. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 28, 179, 1954.
2. C. Wagner, Journ. Electrochem. Soc., 98, 116, 1951.
3. Л. Р. Нейман и П. Л. Калактаров. Теоретические основы электротехники III, Госэнергоиздат, М.—Л., 1048
4. C. Kasper, Trans. Electrochem. Soc., 77, 353, 365, 1940; 78, 131, 147, 1940; 82, 153, 1942.
5. Л. И. Каданер, Некоторые вопросы технологии и экономики гальваностегии ВНИТОМАШ, Харьков, 1948.
6. Г. В. Форсблом, Журн. физ. химии, 27, 321, 1953.
7. Н. П. Федотьев и А. И. Евстюхин, Тр. Ленингр. Ордена Трудового Красного Знамени химико-техн. ин-та им. Ленсовета, вып. 8, 1940.
8. В. П. Машовец, Труды Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949.
9. J. Steiner u. M. Ruiner, Metalloberfläche, 5, B69, 1953.
10. Л. И. Каданер, Научные записки Харьк. ин-та советск. торговли, вып. 4, 205, 1954.
11. Г. В. Форсблом и В. П. Машовец, ДАН, 91, 593, 1953.
12. Л. И. Каданер, Научные записки Харьк. ин-та советск. торговли, вып. 2, 207, 1951.
13. H. Haring, a. W. Blum, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 44, 313, 1923.
14. Н. Т. Кудрявцев и А. А. Никифорова, Журн. прикл. химии 22, 367, 1949.
15. Л. И. Каданер, Журн. прикл. химии, 26, 770, 1953.
16. В. П. Машовец и Г. В. Форсблом, Журн. физ. химии, 26, 1389, 1952

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ СПЛАВОВ ИЗОМОРФНЫХ БОРИДОВ

Г. В. Самсонов и В. С. Нешпор

Соединения переходных тугоплавких металлов с бором представляют обой вещества с переменным числом атомов в элементарной ячейке. о характеру межатомной связи в кристаллической решетке бориды занимают промежуточное положение между соединениями с металлической вязью типа интерметаллических соединений и фаз внедрения и ковалентыми кристаллами типа B_4C, B_3Si и т. п. Металлические свойства боридов, ак металлический блеск, высокая электро- и теплопроводность, положиельный температурный коэффициент электросопротивления и значения еличин отношения Видемана — Франца [1], близкие к таковым для меаллов, не вызывают сомнений.

В то же время рассматриваемые соединения характеризуются весьма ысокими температурами плавления, большими значениями чисел тверости и большой хрупкостью, подобно тому как это имеет место для коваентных кристаллов типа алмаза, кристаллического бора, кремния и соеинений кремния и углерода с бором.

Стехиометрические соотношения между числом атомов бора и атомов ереходных металлов в молекулах боридов выражаются различными форулами: Me_4B, Me_3B, Me_2B, Me_3B_4, Me_2B_5, MeB, MeB_2, MeB_6, MeB_{12}.

При этом для переходных металлов IV и V групп периодической сиемы наиболее устойчивыми соединениями являются изоморфные диориды MeB_2, кристаллизующиеся в гексагональной компактной решетке базисом Me: (0 0 0)B: ($^1/_3$ $^2/_3$ $^1/_2$) ($^2/_3$ $^1/_3$ $^1/_2$) и с небольшим отноением c/a, составляющим 1,02—1,11. Для металлов VI группы трудно казать наиболее характерный тип решетки.

Помимо гексагональных решеток различные бориды переходных туголавких металлов кристаллизуются также в решетках иных типов: теагональной, гранецентрированной кубической, ромбической и ортоомбоэдрической. Эти соединения, однако, оказываются значительно енее устойчивыми и не обладают таким четко выраженным изоморфизом при переходе от одного металлического компонента к другому, как иборида. Для всех кристаллических структур боридных фаз является арактерным расположение борных атомов зигзагообразными цепочками, бразующими плоские или пространственные сетки. Изоморфные гексаональные дибориды характеризуются послойным расположением борых сеток и металлических атомов.

Несмотря на большое число работ [2, 3], посвященных изучению боидов, вопрос о природе и свойствах этих соединений изучен еще соверенно недостаточно. Очень мало изучены сложные бориды переходных тугоолавких металлов, содержащие несколько металлических компонентов, отя эти соединения начинают находить практическое применение.

В работе [4] была изучена система изоморфных боридов IV группы iB_2 — ZrB_2, при этом на всем протяжении концентраций обнаружен епрерывный ряд твердых растворов. Весьма интересное исследование ой же системы было проведено в работе [5], результаты которой в осовном согласуются с данными работы [4].

Задачей настоящей работы являлось исследование некоторых физико-химических свойств сплавов системы TiB_2—NbB_2 — изоморфных боридов металлов IV и V групп, а также изучение процесса взаимной диффузии боридов при образовании их сплавов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВОВ БОРИДОВ ТИТАНА И НИОБИЯ

Образцы для исследования скорости диффузии готовились из смеси порошков 50 мол. % TiB_2 и 50 мол. % NbB_2 (средний размер частиц 3μ) в виде цилиндрических брикетов прессованием под давлением 1,5 т/см². Брикеты подвергались нагреванию в вакуумной печи [6] при температурах 1400, 1600 и 1800°C в течение 0,5; 1; 2; 4; 8; 16 и 32 час. (при вакууме в печи порядка 10^{-2}— 10^{-3} мм рт. ст.)

Обработанные при этих режимах образцы после растирания в порошок подвергались рентгеносъемке и фазовому анализу. Порошкограммы, снятые с препаратов, нагревавшихся при температурах 1400, 1600 и 1800°C в течение различного времени, не показали образования каких-либо новых фаз. Был проведен расчет отражательной способности решеток боридов титана и ниобия по известной формуле:

$$\frac{I}{I_0} = \omega \frac{1+\cos^2\vartheta}{\sin^2\vartheta\cos\vartheta}\, p\,|F|^2 R(\vartheta)\, e^{-2M},$$

где I — интенсивность отраженного луча; I_0— интенсивность первичного пучка лучей; ϑ — угол отражения; p — множитель повторяемости; $|F|^2$— структурный множитель; $R(\vartheta)$ — адсорбционный множитель; e^{-2M} — температурный множитель; ω — множитель, который для сравниваемых решеток, вследствие близости их размеров, может быть принят одинаковым.

Этот расчет показал, что отражательная способность решетки борида титана почти в три раза меньше таковой для борида ниобия. Вследствие отсутствия данных о характеристических температурах для боридов, а также данных по теплоемкости этих соединений, характеристические температуры, необходимые для вычисления температурного множителя, определялись по формуле Линдемана:

$$\Theta = 135\sqrt{\frac{T_{пл}}{MV^{2/3}}},$$

где Θ — характеристическая температура, $T_{пл}$ — абсолютная температура плавления, M — молекулярный вес и V — молекулярный объем вещества.

На порошкограммах во всех случаях сохраняются интенсивные линии решетки борида ниобия. Напротив, линии борида титана вследствие его малой отражательной способности на рентгенограммах слабо заметны. При достаточно продолжительном времени выдержки образцов при соответствующих температурах линии борида титана совершенно исчезают, и порошкограммы обнаруживают только линии однородного твердого раствора на основе решетки борида ниобия. Это показывает, что при образовании сложного борида титана и ниобия, который можно рассматривать как твердый раствор, основой последнего служит кристаллическая решетка борида ниобия, который в этом случае является растворителем. Причину этого, повидимому, следует искать в бо́льших силах межатомной связи в решетке борида титана, по сравнению с решеткой борида ниобия, вследствие большего электронного дефекта d-уровня атома титана, обеспечивающего более прочную связь титан — бор, нежели связь ниобий — бор в решетке борида ниобия.

По этой причине диффузионные перемещения атомов в решетке бо-
ида титана более затруднены и требуют большей энергии активации по
равнению с диффузией в решетке борида ниобия.

Вследствие этого при соприкосновении частиц боридов титана и нио-
ия при достаточно высокой температуре происходят диффузионные пе-
еходы атомов по энергетически более легкому пути, т. е. в решетку бо-
ида ниобия с образованием твердого раствора изоморфных боридов ти-
ана и ниобия $(Ti, Nb) B_2$ на основе решетки борида ниобия. Растворе-
ие в бориде ниобия, имеющем бо́льшие периоды решетки ($a = 3{,}082$ Å,
$= 3{,}278$ Å), борида титана с меньшими периодами решетки ($a = 3{,}028$ Å,
$= 3{,}224$ Å) сопровождается уменьшением периодов решетки твердого
аствора На рис. 1 показано уменьшение периода a решетки
вердого раствора при различных температурах в зависимости от времени
омогенизации препаратов. График построен по результатам расчета

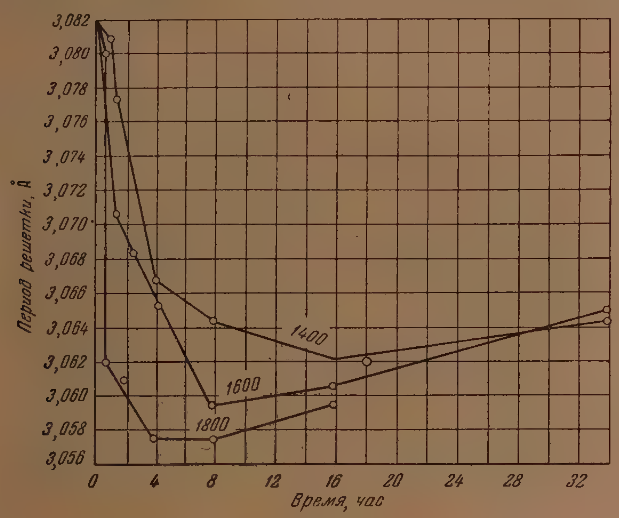


Рис. 1. Изменение периода решетки твердого раствора в зависимости от времени гомогенизации при температуре 1400, 1600 и 1800°С

рецизионных рентгенограмм, снятых на Cu K_α-излучении. Как следует
данных рис. 1, минимальное значение периода решетки твердого рас-
вора достигается при 1800°С за 4 часа, при 1600°С за 8 час. и при 1400°С
18 час. выдержки, после чего вновь начинается увеличение периода.

Понижение температуры нагревания сдвигает минимальное значение
ериода решетки в сторону бо́льших величин. Аналогичным образом
зменяется второй период решетки c.

Такой характер изменения периодов кристаллической решетки твер-
ого раствора позволяет сделать вывод о том, что при диффузионном обра-
овании твердого раствора изоморфных боридов сосуществуют два
роцесса, оказывающие противоположное влияние на изменение размеров
лементарной ячейки. Одним из этих процессов является перемещение
томов металла и бора с образованием твердого раствора на основе ре-
етки борида ниобия, приводящее к уменьшению периодов решетки.
торым процессом, вероятно, является миграция атомов бора и уход части
з них из узлов решетки твердого раствора. Последнее приводит к неко-
орому увеличению углов между борными связями и общему смещению
томов. Следствием этого по Р. Кислингу является увеличение размеров
ристаллической ячейки [7]. Очевидно, что эффект уменьшения или воз-

растания периодов решетки твердого раствора зависит от соотношения скоростей обоих указанных процессов.

Начальная стадия гомогенизации характеризуется достаточно большим градиентом концентрации и значительной скоростью диффузионного процесса. Вследствие этого процесс диффузионного перемещения атомов является преобладающим, и наблюдается уменьшение периодов решетки твердого раствора. С течением времени происходит все более полная гомогенизация смеси, градиент концентрации падает, и скорость диффузии уменьшается. При этом на изменение размеров ячейки начинает оказывать преобладающее влияние процесс миграции борных атомов, и период решетки увеличивается. Время, в течение которого достигается минимальное значение периода решетки, может быть принято за время практически полной гомогенизации, так как скорость диффузионного растворения борида титана к этому времени делается малой. При снижении температуры влияние второго процесса становится более ощутимым, и минимум на кривой период решетки — время выдержки (при $t = \text{const}$) достигается при больших значениях периодов решетки.

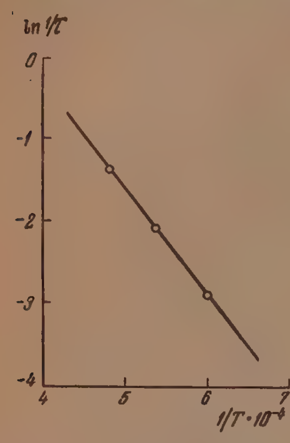


Рис. 2. Зависимость обратной величины времени образования однородного твердого раствора от температуры гомогенизации

На рис. 2 построен график зависимости логарифма обратной величины времени гомогенизации от обратной величины температуры. Поскольку обратная величина времени образования твердого раствора пропорциональна скорости диффузионного процесса, график позволяет вычислить энергию активации при диффузионном образовании твердого раствора на основании решетки борида ниобия, которая оказывается равной 26800* кал/моль. Эту величину целесообразно сопоставить с величиной энергии активации при диффузионном образовании твердого раствора в системе TiB_2—ZrB_2, составляющей, по данным работы [5], 42 000 кал/моль.

Поскольку металлические компоненты системы TiB_2—NbB_2 принадлежат разным группам периодической системы, а металлические компоненты системы TiB_2—ZrB_2 — одной и той же группе, то можно полагать, что основная роль при диффузии в решетках боридов принадлежит металлическим атомам, т. е. диффузия в боридных системах подчиняется общей закономерности диффузии в металлах [9]. Это еще раз показывает металлический характер связи в кристаллических решетках боридов.

Однако кажется совершенно неправильным предположение авторов работы [5] о том, что атомы бора не принимают участия в процессе взаимной диффузии изоморфных боридов, поскольку атомы бора наряду с металлическими входят в состав атомного комплекса, совершающего элементарный акт диффузии в решетке боридов [10]. Как величина энергии активации при диффузии в системе TiB_2—ZrB_2 [5], так и найденная в настоящей работе величина энергии активации при диффузии в системе TiB_2—NbB_2 заметно отличаются в меньшую сторону от величин энергий активации при диффузии в металлах, имеющих высокие значения теплот испарения, как вольфрам, титан, ниобий и т. п. [11]. Это показывает, что влияние атомов бора на диффузию металлических атомов в боридных системах достаточно велико.

* Уточненное значение ранее сообщенного значения 25000 кал/моль [8].

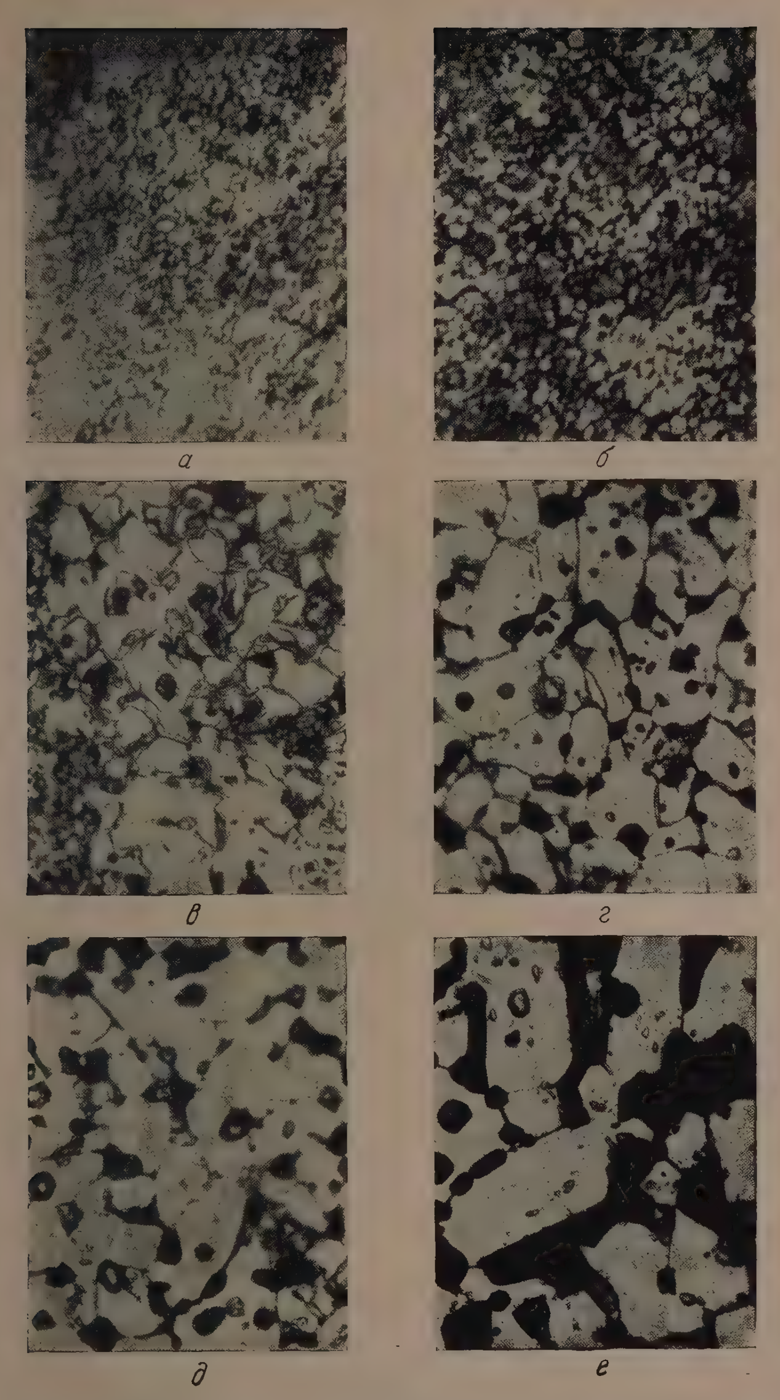


Рис. 3. Микроструктуры сплавов системы TiB_2—NbB_2; увеличение 600; травление HNO_3 + Na_2SiF_6, *а* — 100% NbB_2, *б* — сплав 20% TiB_2 + 80% + NbB_2; *в* — сплав 30% TiB_2 + 70% NbB_2; *г* — сплав 50% TiB_2 + 50% NbB_2; *д* — сплав 90% TiB_2 + 10% NbB_2; *е* — 100% TiB_2

МИКРОСТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ TiB_2—NbB_2

Компактные образцы сплавов были получены спеканием методом горячего прессования при высоких температурах смесей порошкообразных боридов титана и ниобия в соответствующих процентных отношениях. Спеченные штабики были затем подвергнуты высокотемпературному отжигу с целью гомогенизации и снятия внутренних напряжений.

На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры исходных компонентов и некоторых сплавов системы TiB_2—NbB_2.

На микрофотографиях всех сплавов ясно видны зерна однородного твердого раствора. Обращает на себя внимание резкое различие в величине зерен исходных компонентов — хорошо образованные, крупные кристаллиты борида титана и чрезвычайно мелкозернистая структура борида ниобия. Структура сплавов представляет переходную картину: зерно измельчается по мере обогащения сплава боридом ниобия. Причина этого, повидимому, лежит в рассмотренном выше факте большей затрудненности диффузионного перемещения атомов в решетке борида титана. Диффузионные процессы при спекании и отжиге локализуются в этом случае в сравнительно небольшом числе центров, где флуктуации создают достаточную для осуществления атомных переходов энергию. Из этих центров начинается рост кристаллитов при спекании. Очевидно, что чем меньше таких «центров кристаллизации», тем зерно спеченного штабика крупнее. Напротив, в случае борида ниобия, в решетке которого перемещение атомов вследствие меньших сил межатомной связи происходит намного легче, такие «центры кристаллизации» легко возникают в большом числе по всему объему спекаемого брикета, вследствие чего и возникает мелкозернистая структура. Добавка к бориду ниобия борида титана ведет к затруднению диффузии и, следовательно, к укрупнению зерна.

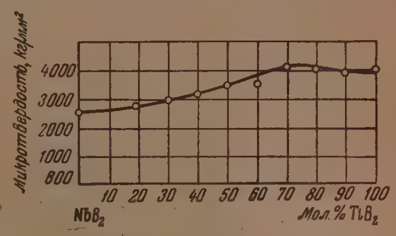


Рис. 4. Изменение микротвердости в зависимости от состава сплавов в системе TiB_2 — NbB_2

Изменение микротвердости в системе TiB_2—NbB_2 (рис. 4) происходит по непрерывной кривой, характерной для системы с непрерывным рядом твердых растворов, с невысоким максимумом при 60—70 мол. % TiB_2.

Наличие максимума на кривой микротвердости объясняется искажением кристаллической решетки исходного компонента-растворителя при вхождении в нее инородных атомов. Поскольку физико-химическая природа обоих боридов отличается несущественно, то естественно, что максимум на кривой микротвердости выражен не резко и сдвинут в сторону борида титана. Однако, обладая высокой твердостью (2500—3500 кг/мм²), сплавы боридов титана и ниобия являются весьма хрупкими. Предел прочности их при сжатии не превышает 130—140 кг/мм².

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ TiB_2—NbB_2

Образцы для исследования электропроводности сплавов спекались из порошкообразных смесей компонентов методом горячего прессования. Образцы после спекания подвергались отжигу. Для измерения электросопротивления использовался несколько видоизмененный метод вольтметра — амперметра, практически исключающий ошибки за счет качества контактов и возникновения термо-э. д. с. *

* Часть изменений сопротивления образцов произведена Б. А. Петровым и М. И. Нестратовой, которым авторы приносят искреннюю благодарность.

Измерение сопротивления каждого образца производилось при 20°С на 5—10 образцах с пористостью от 1 до 8% (точность измерений ±5%), откуда электропроводность плотного образца определялась экстраполяцией на нулевую пористость. Полученные при этих измерениях данные сведены в таблице.

Зависимость электропроводности от состава выражается плавной линией, характерной для непрерывного ряда твердых растворов, причем

Электропроводность сплавов системы NbB_2—TiB_2

Состав сплава, мол. %		Электропроводность $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
NbB_2	TiB_2	
100	0	20 900
75	25	18 300
63	37	17 000
50	50	18 000
37	63	34 800
25	75	35 000
0	100	71 000

минимум электропроводности наблюдается при содержании около 60 мол. % NbB_2 в сплаве. Такое смещение минимума электропроводности в сторону борида ниобия связано с меньшей рассеивающей способностью электронов атомами ниобия по сравнению с атомами титана, что обусловлено большей степенью экранирования незаполненных рассеивающих d-уровней атомов ниобия внутренними электронами атомного остова. Степень рассеяния электронного потока в проводящей полосе переходных металлов и их металлоподобных соединений может быть качественно охарактеризована фактором $1/Nn$ (1), где N — главное квантовое число незаполненного d-уровня переходного металла и n — число электронов, находящихся на этом уровне. Очевидно, что чем больше N и n, т. е. чем меньше фактор $1/Nn$, тем больше степень экранирования рассматриваемого d-уровня и меньше степень его незаполненности, и, следовательно, меньше рассеивающее действие на поток электронов. Для титана и ниобия соответствующие значения факторов $1/Nn$ составляют 0,167 и 0,063.

Вследствие этого является непонятным смещение минимума на кривой электросопротивления в сторону NbB_2, содержащего металлический компонент с меньшим значением $1/Nn$.

С глубокой признательностью мы вспоминаем ценные советы покойного В. Д. Туркина, принимавшего участие в обсуждении результатов работы и ценные консультации.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование времени гомогенизации сплавов боридов титана и ниобия методом нагревания смесей порошков указанных боридов при температурах от 1400 до 1800° С в продолжение от 0,5 до 32 час. с последующим рентгенографическим исследованием образцов.

Рассчитанная по этим данным величина энергии активации оказывается равной 26 800 кал/моль, что почти в два раза меньше, чем ранее установленная энергия активации при взаимной диффузии боридов в системе TiB_2—ZrB_2 (42 000 кал/моль). Это показывает, что ведущая роль в процессах диффузии при образовании твердых растворов изоморфных боридов принадлежит металлическим атомам.

2. На основе рассмотрения механизма процесса диффузии можно полагать, что атомы бора также перемещаются при взаимной диффузии в боридах, что опровергает предположение зарубежных исследователей [5] о том, что при взаимной диффузии изоморфных боридов атомы бора неподвижны.

3. Проведено металлографическое исследование и измерение микротвердости сплавов, которое показало наличие однородного твердого раствора и непрерывного изменения твердости в системе TiB_2—NbB_2, а также установлена закономерность роста зерна при спекании сплавов, заключающаяся в определяющем влиянии сил связи в кристаллической решетке сплава на характер кристаллизации последнего при спекании и на размер его кристаллитов.

4. Электропроводность сплавов TiB_2 — NbB_2 выражается непрерывной кривой с минимумом, что характерно для систем с непрерывным рядом твердых растворов. Минимум на кривой электропроводность — состав смещен в сторону борида ниобия, что связано с меньшей рассеивающей способностью атома ниобия.

Московский институт цветных металлов
и золота им. М. И. Калинина

Поступила
10.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, ДАН, 93, 689, 1953.
2. P. Schwarzkopf a. R. Kieffer, Refractory hard metals, N. Y., 1953.
3. R. Kieffer a. F. Benesowsky, Metall, 6, 243, 1952.
4. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Р. Б. Котельников, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 25, 89, 1954.
5. F. Glaser a. W. Ivanik, Powd. Met. Bull., 6, 126, 1953.
6. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, М. М. Борисов, Зав. лабор., № 2, 243, 1953.
7. R. Kiessling, Acta Chem. Scand, 4, 209, 1950.
8. Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор, ДАН, 101, 899, 1955.
9. В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, ГИТТЛ, 1949, стр. 58.
10. В. И. Архаров, Журн. техн. физ., 24, 00, 1954.
11. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, ГИТТЛ, 1949, стр. 17.

О ВЫСШЕЙ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

А. П. Пурмаль

В литературе [1—7] неоднократно обсуждался вопрос о возможност образования при различных реакциях высшей перекиси водорода.

В связи с важностью этого вопроса, а также в связи с появившимис в последнее время критическими замечаниями о возможности существо вания надперекиси [6,7] нами была проделана настоящая работа. Объек том изучения являлся процесс фотохимического разложения H_2O_2.

При исследовании зависимости скорости выделения кислорода от усло вий перемешивания было обнаружено, что в случае отсутствия переме шивания после прекращения облучения в течение десятков минут наблю дается выделение кислорода из стабильных при условиях опытов раство ров H_2O_2. Выделение больших количеств кислорода (до 50 см³ из 200 мл раствора) в течение длительного времени не может быть отнесено за сче пересыщения раствора кислородом.

Приведенные наблюдения, а также тот факт, что не обнаруживается темнового выделения кислорода, если проводить реакцию с энергичны перемешиванием, дают основания предполагать, что в ходе реакции обра зуется нестойкий кислородсодержащий продукт перекисного типа, разла гающийся при контакте со стенкой сосуда.

Относительно химической природы такого продукта можно сделат следующие предположения: это — либо озон, либо одна из гипотетически высших перекисей водорода — H_2O_3 или H_2O_4.

Сколько-нибудь длительное существование H_2O_3 маловероятно п следующей причине: (p—p)-электронная связь между атомами кислород и свобода вращения вокруг одинарных связей обеспечивают такое рас положение атомов молекулы H_2O_3 в пространстве, при котором возникае внутримолекулярная водородная связь и происходит «стягивание» дву атомов H и атома O в молекулу воды. Благодаря этому возможен быстры распад молекулы H_2O_3 по схеме:

$$\begin{array}{ccc} & O — O & \\ & | \quad\;\; | & \\ H — & O \cdots H & \rightarrow O_2 + H_2O. \end{array}$$

Химическое поведение тиоаналога H_2O_3 сульфоксиловой кислот $S(OH)_2$ и ее производных подтверждает наше предположение о причина неустойчивости H_2O_3. Повидимому, по той же причине, что и H_2O_3, сульфо ксиловая кислота в свободном виде не существует. Соли же ее и орга нические производные, т. е. такие соединения, для которых образовани внутримолекулярной водородной связи невозможно, могут быть выдел ны в свободном состоянии [8]. Очевидно, что относительной устойчи востью должны обладать и металлические производные H_2O_3; дейст вительно, выделены в свободном состоянии и описаны соединени K_2O_3, Rb_2O_3, Cs_2O_3 [9].

На возможность образования H_2O_4 как промежуточного продукта в р акциях окисления указывал А. Н. Бах [1]. Предположение об образова нии H_2O_4 было сделано Н. М. Эмануэлем и К. Е. Кругляковой [3] в р боте по изучению термического разложения перекиси водорода.

К. В. Астахов и А. Г. Гецов [2], обрабатывая CaO_4 разбавленно кислотой, наблюдали медленное выделение кислорода, что можно объя нить образованием и постепенным разложением H_2O_4.

Возможность образования H_2O_4 подтверждается склонностью эле-
ентов подгруппы кислорода к цепеобразованию, особенно ясно выражен-
й в случае серы, для которой выделены многосернистые водороды
плоть до H_2S_6 и имеются такие полисульфиды, как $(NH_4)_2S_9$ [8].

Опыты проводились без перемешивания, в воздушном и в водяном термостатах.
чность регулировки температуры была соответственно $\pm 1{,}5$ и $\pm 0{,}2$°С. Температура
оведения опытов была 22—25°С.

Источником света служили ртутно-кварцевые лампы моделей ПРК-2 и ПРК-4.
Постоянство интенсивности излучения обеспечивалось поддержанием постоянной
ны разрядного тока ($3{,}5 \pm 0{,}2$ Å).

В работе использовалась 30%-ная перекись водорода. Для очистки от H_2SO_4 пере-
сь перегонялась с лимоннокислым натрием при 18 мм рт. ст.; очищенная от H_2SO_4
рекись подвергалась повторной перегонке.

Воспроизводимость опытов при фотохимическом разложении перекиси водорода.
к отмечалось многими авторами, весьма неудовлетворительная. Ничтожные примеси
азывают сильное угнетающее действие на скорость реакции. Поэтому для получения
лее или менее воспроизводимых результатов совершенно обязательным является:

1. Проведение последовательных опытов в одной и той же колбе.
2. Работа с перекисью водорода, отбираемой из одной и той же склянки.
3. Использование для приготовления растворов одной и той же, предварительно пасенной дестиллированной воды, а еще лучше — бидестиллата, оберегаемых при ранении от попадания пыли.

Между опытами колба промывалась дестиллированной водой. Интервал времени
жду двумя опытами был равен одним суткам. Лучшая воспроизводимость получа-
ась в том случае, если колба на время между опытами заполнялась водой.

Однако, даже при соблюдении вышеперечисленных предосторожностей, при про-
дении серии опытов скорость разложения постепенно уменьшается.

Можно считать, что более или менее удовлетворительная воспроизводимость со-
раняется лишь в течение 3—4 опытов. При большем числе рабочих опытов необходимо
роведение контрольных опытов.

Если выделение кислорода из раствора H_2O_2 после прекращения
блучения связано с разложением кислородсодержащего неустойчивого
родукта, накопившегося в растворе к
оменту прекращения облучения, то
олжна наблюдаться пропорциональная
ависимость количества кислорода, вы-
еляющегося при темновой реакции, от
редшествующего времени облучения.

Таблица 1

Время облучения в мин.	Объем O_2 в см³, выделившийся после облучения
20	10,4
30	21,6
50	33,0
70	48,0

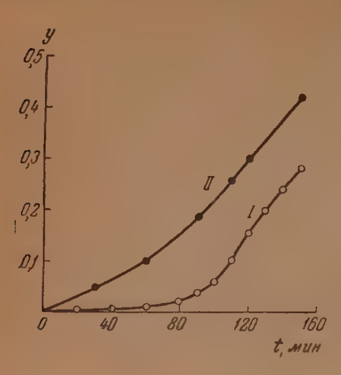
Опыты проводились в кварцевой колбе
бъемом 200 мл. Концентрация H_2O_2 была
,0735 моль/л. Температура проведения опы-
ов 23°С. (Разбавленные растворы H_2O_2 при
той температуре совершенно стабильны.)
бъем выделившегося кислорода измерялся через сутки после прекращения облуче-
ия; заметное выделение кислорода прекращалось через 3—4 часа.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Интересно, что выделение до 30% «перекисного» кислорода в резуль-
ате темновой реакции не вызывает изменения концентрации H_2O_2, опре-
деляемой перманганометрическим методом. Очевидно, что в случае про-
екания реакции $H_2O_3 \rightarrow H_2O + O_2$ или при восстановительном распаде
H_2O_2 под действием озона наблюдалось бы уменьшение определяемой
ерманганометрически концентрации H_2O_2. Таким образом темновое
ыделение кислорода должно быть связано с протеканием реакции
$H_2O_4 \rightarrow H_2O_2 + O_2$. (Реакции $O_3aq \rightarrow O_3 + aq$ или $O_3 \rightarrow 1^1/_2 O_2$, исключены, так
как присутствия озона не обнаружено ни органолептически, ни анали-
ически.)

Н. М. Эмануэлем и К. Е. Кругляковой [3], изучавшими термическое
разложение H_2O_2, было отмечено расхождение газоволюмометрических
и перманганометрических данных о концентрации H_2O_2. Такое расхожде-
ние было ими объяснено как результат присутствия в H_2O_2 высшей пе-

рекиси H_2O_4, содержащей втрое больше, чем H_2O_2, «перекисного кислорода и титрующейся перманганатом так же, как H_2O_2. Подобный ж эффект расхождения данных о концентрации H_2O_2 был обнаружен нам при фотохимическом разложении H_2O_2. Н рисунке в системе координат «степень пре вращения — время» приведены кривые, полу ченные при газоволюмометрическом (*I*) и пр перманганометрическом (*II*) контроле реак ции.



Концентрация H_2O_2, определяемая пер манганометрически, есть сумма концентра ций H_2O_2 и H_2O_n ($n>2$), титрующейся та же, как и H_2O_2.

Концентрация H_2O_2 в данный момен определяемая из начальной концентраци H_2O_2 и количества кислорода, выделившего ся из раствора, характеризует общее коли чество перекисно-связанного кислорода в растворе.

Брутто реакция образования H_2O_n из H_2O_2 может быть записана, ка

$$(n-1)\,H_2O_2 \rightarrow (n-2)\,H_2O_2 + H_2O_n.$$

Таким образом имеем.

$$(c_{H_2O_2})_{\text{перм}} = (c_{H_2O_2})_{\text{ист}} + c_{H_2O_n};$$

$$(c_{H_2O_2})_{\text{газ. вол}} = (c_{H_2O_2})_{\text{ист}} + (n-1)\,c_{H_2O_n};$$

$$c_{H_2O_n} = \frac{(c_{H_2O_2})_{\text{газ. вол}} \quad (c_{H_2O_2})_{\text{перм}}}{n-2} = \frac{(c_{H_2O_2})_0\,(y_{\text{перм}} - y_{\text{газ. вол}})}{n-2}.$$

При темновом разложении предварительно облученных растворов $H_2($ не происходит изменения определяемой перманганометрически концентра ции H_2O_2. Распад H_2O_n происходит до устойчивой в условиях опыта пе рекиси водорода, т. е.

$$H_2O_n \rightarrow H_2O_2 + \frac{n-2}{2}\,O_2.$$

Объем выделившегося кислорода характеризует концентрацию имен шейся в растворе H_2O_n. Интересно было сопоставить данные о концентраци надперекиси, получаемые двумя вышеописанными, независимыми методами

Для предварительно облученных растворов H_2O_2 с различным содержа нием H_2O_n были определены количества кислорода, выделившиеся пр термическом разложении H_2O_n. Выделяющиеся по реакции $H_2O_n \rightarrow H_2O_2 + \frac{n-2}{2}O_2$ количества кислорода были также рассчитаны из начальны концентраций H_2O_n, определенных по приведенной выше формуле. Сопо ставление опытных и расчетных величин дано в табл. 2.

Таблица 2

$c_{H_2O_2}$, моль/л	$c_{H_2O_n}$, моль/л	Объем раствора, мл	Объем $O_{2(\text{расч})}$, см³	Объем O_2 (оп) см
0,0941	$\frac{0,0058}{n-2}$	225	14,6	14,0
0,0886	$\frac{0,00824}{n-2}$	225	20,8	20,4
0,0953	$\frac{0,0157}{n-2}$	225	39,5	40,9

Проведенная взаимопроверка методов обнаружения надперекиси по-
зывает очень хорошее согласие данных, полученных различными мето-
ми.

Процесс выделения кислорода в результате разложения H_2O_n в дан-
х условиях должен отличаться по своим кинетическим характеристикам
онстанта скорости, энергия активации) от таковых же в случае разло-
ения H_2O_2. Изменение скорости темнового выделения кислорода во вре-
ени удовлетворительно описывается кинетическим уравнением для реак-
й первого порядка (при расчете на выделившийся кислород). Резуль-
ты кинетического исследования процессов термического разложения
$_2O_2$ и H_2O_n приведены в табл. 3.

Таблица 3

H_2O_2			H_2O_n		
$T°K$	k, мин.$^{-1}$	E, $\frac{ккал}{моль}$	$T°K$	k, мин.$^{-1}$	E, $\frac{ккал}{моль}$
328,1	$0,85 \cdot 10^{-4}$	—	329,1	$0,12 \cdot 10^{-2}$	—
345,6	$0,85 \cdot 10^{-4}$	$14,2 \pm 0,8$*	345,4	$(0,9 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$29,8 \pm 2$
361,4	$2,0 \cdot 10^{-4}$	—	362,7	$(8,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	—

* Термическое разложение H_2O_2 в газовой фазе характеризуется энергией акти-
ции 13,5—18,5 ккал/моль [9].

Различие кинетических постоянных, характеризующих процесс вы-
еления кислорода, еще раз указывает на то, что кислород входит в
остав перекисного соединения, обладающего меньшей кинетической
стойчивостью, чем H_2O_2.

Относительно строения высшей перекиси водорода можно сделать сле-
ующие предположения: это — либо продукт молекулярного присое-
инения кислорода к H_2O_2, либо соединение с кислородной цепочкой из
етырех атомов. Сравнительно большая величина энергии активации для
еакции отщепления O_2 от молекулы высшей перекиси является доводом
пользу второго предположения.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен эффект накапливания промежуточного продукта в ходе
еакций фотохимического разложения перекиси водорода.
2. Показано, что таким продуктом является высшая перекись водоро-
а H_2O_n; величина n, вероятнее всего, равна четырем.

Химико-технологический
нститут им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
27.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Бах, ЖРФ-ХО, 29, 373, 1897.
К. В. Астахов и А. Г. Гецов, ДАН, 91, 43, 1951.
К. Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль, ДАН, 83, 593, 1952.
Н. М. Эмануэль и К. Е. Круглякова, Природа, 6, 105, 1952.
П. М. Стадник, Журн. физ. химии, 28, 577, 1954.
J. D. McKinley, Jr, Journ. Phys. Chem., 22, 1258, 1954.
К. Е. Миронов, Журн. физ. химии, 28, 2253, 1954.
Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1954, стр. 294, 296.
Сб. «Перекись водорода и перекисные соединения», Госхимиздат, 1951, стр. 91.

ОБ ОБРАЗОВАНИИ СЛОЖНЫХ КАТИОНОВ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТОНА И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Л. И. Антропов и М. Г. Смирнова

В электрохимической литературе неоднократно высказывалось предположение о том, что в водных растворах некоторых органических соединений (R) образуются положительно заряженные ионы (RH^+), возникающие в результате протекания обратимой реакции

$$R + H^+ \rightleftarrows RH^+.$$

Так, например, предполагалось, что ацетон [1] присутствует не только в виде молекул, но и в виде положительных комплексов $[(CH_3)_2COH]^+$ щавелевая кислота [2] не только в виде молекул и соответствующих анио нов, но и в виде катионов $[(COOH)_2H]^+$. С образованием подобных катио нов связывались некоторые особенности реакций электровосстановлени указанных веществ, в частности характер зависимости скорости ка тодного восстановления и электродной поляризации от величины pH В то же время до сих пор не было предпринято каких-либо попыток дл опытной проверки указанного выше предположения.

Такую проверку можно осуществить путем проведения электрокапил лярных измерений в растворах с различным содержанием ацетона и ща велевой кислоты и с различной величиной pH. Присутствие катионо должно было бы при этом обнаружиться по изменению нисходящей (от рицательной) ветви электрокапиллярной кривой, тем более заметному чем выше концентрация водородных ионов, а следовательно, и концент рация положительных ионов ацетона и щавелевой кислоты. (Подобны же метод был недавно с успехом применен А. А. Крюковой и М. А. Лоп каревым [3] в работе по исследованию природы применявшихс ими добавок.)

Все необходимые для проведения опытов растворы были приготовлены на дважд перегнанной воде. Химически чистая серная кислота подвергалась (после предвар тельного разбавления) электролитической очистке с ртутным катодом. Ацетон и щав левая кислота, также марки «химически чистые», дополнительно очищались по общ принятой методике [4]. Ртуть после тщательной химической очистки [5] дважды пере гонялась в вакууме [6]. Перед проведением опытов, а также в процессе измерений, че рез раствор пропускался очищенный электролитический водород. Температура раств ров была 17°C.

Конструкция капиллярного электрометра (рис. 1) исключала применение смаз и резиновых соединений. Высота ртутного столба в электрометре оставалась постоянн и составляла 84,7 см. Установка мениска в капилляре осуществлялась путем создан давления, передававшегося на столб ртути в электролите через ртутный манометр. Ра счеты поверхностного натяжения (σ) проводились по уравнению [7]:

$$\sigma = \frac{1}{2} gr\,[(h_1 - h_2 + h_м)\,\rho_{Hg} - (h_р - h_2)\,\rho_р],$$

где g — ускорение силы тяжести для данной местности, r — радиус капилляра эле трометра, h_1 — расстояние от конца капилляра до верхнего мениска ртути в электр метре; h_2—расстояние от конца капилляра до нижнего мениска ртути в электромет $h_м$ — разность высот ртутных столбов в манометре, $h_р$ — высота части капилляр погруженной в раствор, ρ_{Hg}, $\rho_р$ — плотности ртути и раствора.

Электрокапиллярные кривые были сняты в следующих растворах: 1; 0,1 и 1,0 N H_2SO_4; 0,1 N KOH и в тех же растворах, но с различным ержанием ацетона (0,03; 0,3; 1,0 и 3,0 г-моль/л) и щавелевой кислоты 03; 0,1; 0,3 и 0,6 г-моль/л). Кроме того, были получены электрокапилл-оные кривые в серной кислоте с добавками C_2H_5OH (50%), KBr (0,1 N) $C_2H_5)_4NCl$ (0,06 M).

Для того чтобы судить о характере адсорбции ацетона и щавелевой слоты, по данным электрокапиллярных измерений были рассчитаны анесены на график в координатах $\Delta\sigma$ — ε* кривые для типичных до-

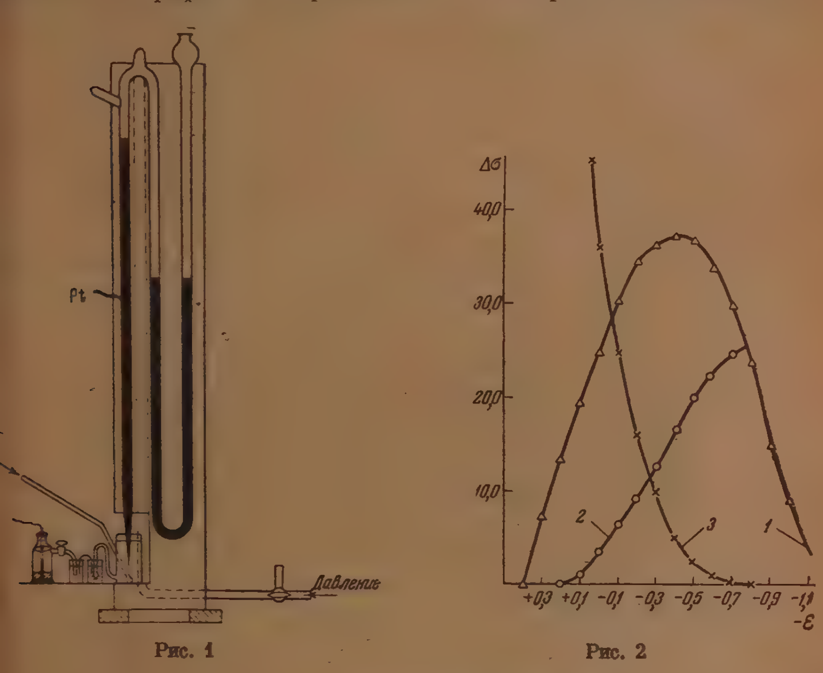


Рис. 1 **Рис. 2**

Рис. 1. Капиллярный электрометр

. 2. Изменение поверхностного натяжения на границе ртуть — раствор при раз-ных потенциалах, наблюдаемое при введении добавок: *1* — этиловый спирт; *2* — хлористый тетраэтиламмоний; *3* — бромистый калий

ок: катионной (хлористый тетраэтиламмоний), анионной (бромистый ий) и молекулярной (этиловый спирт) (рис. 2).

Такие же кривые были построены по данным электрокапиллярных ерений в серной кислоте и едком натре для 1,0 M раствора ацетона с. 3) и 0,6 M раствора щавелевой кислоты (рис. 4) и сопоставлены ривыми, полученными для типичных добавок.

Все опытные точки для 1,0 и 0,1 N растворов серной кислоты, содер-щих ацетон могут быть выражены, как видно на рис. 3, одной кривой** а характеризуется явным максимумом адсорбируемости, лежащим при колько более отрицательном потенциале, чем нулевая точка ртути.

* Кривые $\Delta\delta$—ε — можно с известным приближением отождествить с кривыми ерхностная концентрация — потенциал.

** При дальнейшем снижении кислотности адсорбируемость ацетона несколько ает, а область адсорбции незначительно расширяется.
Так в 0,01 N H_2SO_4 максимальное значение $\Delta\delta$ составлят 16 эрг/см², вместо 18,5 см² в 0,1 и 1,0 N растворах.

По своему характеру кривая *1* (рис. 3) очень близка как к кривой поверпостная концентрация — потенциал для бутилового спирта [8], так к кривой изменение поверхностного натяжения — потенциал для этилвого спирта (рис. 2). Увеличение концентрации серной кислоты не привдит к повышению правой ветви кривой *1* (рис. 3) и к сдвигу ее максиму в сторону отрицательных потенциалов, чего следовало бы ожидать, есбы ацетон давал с протонами положительно заряженные ионы. Наоборо снижение поверхностного натяжения (при отрицательных потенциала в результате введения ацетона оказывается более заметным в разбавленых растворах серной кислоты, и при увеличении ее концентрации обнруживается некоторое, правда весьма незначительное, смещение максмума кривой в сторону положительных потенциалов. Природа этих явл

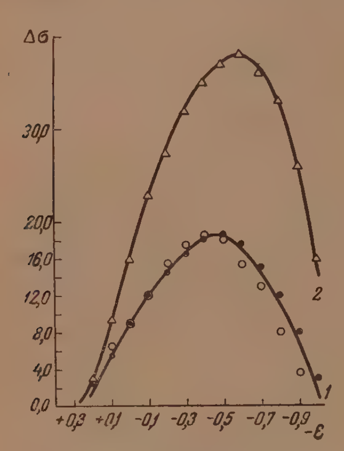


Рис. 3. Снижение поверхностного натяжения на границе ртуть — раствор при различных потенциалах, наблюдаемое при введении 1,0-молъ/л ацетона: *1* — в 1,0 *N* (светлые кружки) и в 0,1 *N* (черные кружки) серную кислоту и *2* — в 0,1 *N* едкий натр

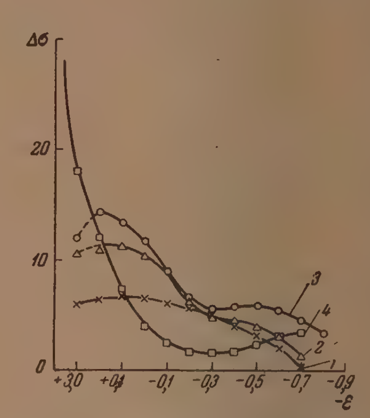


Рис.4. Снижение поверхностного натяжения на границе ртуть — раствор при различных потенциалах, наблюдаемое при введении 0,6 г-моль/л щавелевой кислоты: *1* — в 1,0 *N*; *2* — в 0,1 *N*; *3*—в 0,01 *N* серную кислоту и *4* — в 0,1 *N* едкий натр

ний в настоящее время не вполне ясна; возможно, что здесь известную р играют процессы восстановления.

Вся совокупность опытных данных указывает на то, что адсорбі ацетона из растворов серной кислоты совершается независимо от к центрации последней в соответствии с закономерностями, присущими лярным молекулярным веществам. Из полученных данных следует, в водных растворах серной кислоты ацетон не дает комплексных ио типа $[(CH_3)_2COH]^+$ или каких-либо иных катионов. Возможно, что по жительно заряженные молекулярные ионы ацетона все же образуют но в таких малых количествах, которые не влияют на ход электрокап лярных кривых. Очевидно, что в этом случае они не могут играть как либо роли и в процессах электровосстановления и не связаны с наблю мой на опыте зависимостью поляризации от pH раствора.

Если считать, что ацетон дает с ионами водорода сложный кати адсорбция которого обнаруживается по изменению отрицательной ве электрокапиллярной кривой, то в щелочных растворах макси адсорбции должен быть сдвинут влево по сравнению с кислыми р ворами.

Результаты опытов, проведенных в 0,1*N* растворе NaOH, показыва

о и в случае щелочного раствора не наблюдается сдвига потенциала ксимума адсорбции (кривая 2, рис. 3). Можно предположить, что наблюдаемое увеличение адсорбции связано с тем, что в щелочных растворах цетон находится преимущественно в энольной форме, таутомерной кенной форме ацетона. Действительно, имеются указания [9] на то, что области средних значений pH процентное содержание энольной формы велико и изменяется незначительно. При увеличении кислотности или елочности раствора процентное содержание энольной формы резко возстает.

В отличие от растворов ацетона, снижение поверхностного натяжения присутствии одного и того же количества щавелевой кислоты оказываетзависящим от кислотности раствора. В 1,0 N растворе серной кислоты мере перехода к более положительным потенциалам (рис. 4, кривая 1) начале наблюдается некоторый подъем кривой $\Delta\sigma - \varepsilon$ (примерно —0,2 V), а затем снижение поверхностного натяжения остается практически постоянным и не зависит от потенциала вплоть до +0,3 V, когда σ несколько уменьшается. Постоянное смещение поверхностного наяжения, наблюдаемое при введении щавелевой кислоты внутри некорой области потенциалов, может быть отнесено за счет того, что обеднеие двойного слоя молекулами щавелевой кислоты при удалении от нулеой точки ртути и росте положительного заряда ее поверхности прилизительно компенсируется увеличением адсорбции одно- и двухзарядых анионов щавелевой кислоты.

В 0,1 N растворе серной кислоты (рис. 4, кривая 2), где концентрация ксалатных ионов примерно в шесть раз больше, чем в 1,0 N растворе, реобладает эффект, связанный с адсорбцией анионов. Снижение поерхностного натяжения при введении щавелевой кислоты становится десь тем бо́льшим, чем более положительным будет потенциал ртути исключение составляет последняя точка при +0,3 V). Дальнейшее нижение концентрации водородных ионов приводит к еще более заметому действию адсорбированных ионов щавелевой кислоты (рис. 4, криая 3).

В 0,1 N растворе KOH адсорбция щавелевой кислоты (рис. 4, кривая) аналогична адсорбции брома в растворе бромистого калия (рис. 2) носит уже явно анионный характер.

Из вида полученных электрокапиллярных кривых следует, что аниоы щавелевой кислоты обладают большей адсорбционной способностью, ем ее молекулы. Ход кривых с $\Delta\sigma - \varepsilon$, расположенных в области потенциалов, более отрицательных, чем потенциал нулевого заряда ртути, не ает (так же как и в случае растворов, содержащих ацетон) каких-либо снований для подтверждения предположения о появлении в более или енее заметных количествах сложных катионов щавелевой кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Для установления природы частиц, в виде которых присутствуют водных растворах некоторые органические вещества, использован метод лектрокапиллярных кривых.

2. Предположение об образовании комплексных катионов: молекула цетона + ион водорода и молекула щавелевой кислоты + ион водорода е подтверждается данными электрокапиллярных измерений.

3. Увеличение адсорбции ацетона в щелочных растворах, вероятно, ожет быть объяснено увеличением процентного содержания в этих растворах энольной формы ацетона.

Новочеркасский политехнический институт им. С. Орджоникидзе

Поступила 2.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Wilson, K. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., 80, 151, 1941.
2. Г. М. Флорианович А. Н. Фрумкин, ДАН, 79, 997, 1951.
3. А. А. Крюкова, М. А. Лошкарев, Труды Совещания по электрохими[и], Изд-во АН СССР, 1953.
4. В. А. Палаузов, Химические реактивы и вещества, получение, методы испы[]тания и применение, ГНТИ, УССР, 1935.
5. С. М. Мельников, Ртуть, Металлургиздат, 1951.
6. К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 193[]
7. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, ОГИЗ, Гостехиздат, 1947.
8. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабано[в], Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
9. G. Schwarzenbach, C. Witter, Helv. Chim. Acta, 30, 650, 1947.

1955 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXIX, вып. 5

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ
III. СИСТЕМА АНИЛИН — УКСУСНАЯ КИСЛОТА

С. П. Миснкиджьян

Как известно, явление электролитической диссоциации в неводных системах сравнительно мало изучено. Между тем, этот вопрос представляет не только большой теоретический интерес, но имеет и существенное практическое значение, которое вытекает из того, что в последнее время все большее и большее число органических веществ получается в производственном масштабе электролизом из органических сред. Из неводных систем особенно большой интерес представляют проводящие ток системы, образованные непроводящими компонентами.

В наших предыдущих работах мы изучили явление электролитической диссоциации в системах: аллиловое горчичное масло — пиперидин [1] и хлорное олово — уксусноэтиловый эфир [2].

В данной работе приводятся результаты исследования системы анилин — уксусная кислота, компоненты которой, как известно, практически не проводят электрического тока, в то время как их смеси являются сравнительно хорошими электролитами. Так, удельная электропроводность отдельных растворов системы достигает порядка $\varkappa = 3{,}4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{см}^{-1}$, т. е. в два раза больше, чем электропроводность 0,01 N раствора KCl.

Система анилин — уксусная кислота впервые была изучена Д. П. Коноваловым, который получил изотерму удельной электропроводности с максимумом, приходящимся примерно на 33 мол.% анилина. На основании этого автор сделал заключение, что в системе образуется комплексное соединение состава $C_6H_5NH_2 \cdot 2CH_3COOH$, которое и является электролитом [3]. Изучение различных свойств системы анилин — уксусная кислота [4—8] (электропроводность, плавкость, плотность, вязкость) подтвердило это предположение Д. П. Коновалова.

Различные авторы, касаясь причины электропроводности системы, считают, что электролитом в данной системе является образующееся в ней соединение. Однако ни один из них не рассматривает вопроса о механизме электролитической диссоциации этого соединения.

Задачей настоящего исследования является выяснение механизма электролитической диссоциации образующегося в данной системе комплексного соединения. Для этой цели хорошо проводящие ток растворы системы подвергались электролизу, и на основании данных электролиза и анализа анолита и католита делалось заключение о механизме электролитической диссоциации соединения.

Уксусная кислота получалась путем многократной перекристаллизации и перегонки продажной ледяной кислоты. Полученная таким образом уксусная кислота имела температуру плавления 16,4°.

Анилин, простоявший долгое время над твердым едким кали, подвергался перегонке, и была собрана фракция, кипящая при температуре 181,5—182,5° при $p = 729$ мм. Плотность его $d^{20} = 1{,}021$ г/см³. Перегнанный анилин был почти бесцветным.

Чтобы избежать осмоления вследствие разогрева, смешивание компонентов производилось по способу, описанному Н. С. Курнаковым [9]. Для электролиза готовилась смесь состава: 33,3 мол.% анилина и 66,7 мол.% уксусной кислоты.

Опыты проводились в специальном приборе для электролиза нашей конструкции с платиновыми электродами (рис. 1). Этот прибор выгодно отличается от до сих пор применяемых тем, что его можно опустить в водяной термостат, не боясь попадания вла-

ги в раствор. Ввиду того что электроды помещены в специально устроенные колпаки, удается легко собрать газы, выделяющиеся как на аноде, так и на катоде. В случае выделения рыхлого осадка на электроде его можно количественно собрать при помощи стакана, прикрепляемого к колпаку электрода особым затвором. Наконец, одним из существенных удобств предложенного нами прибора является то, что в случае необходимости платиновые электроды легко могут быть заменены другими (свинцовыми, цинковыми, медными и т. п.). Для этой цели необходимо заменить стеклянную трубку В

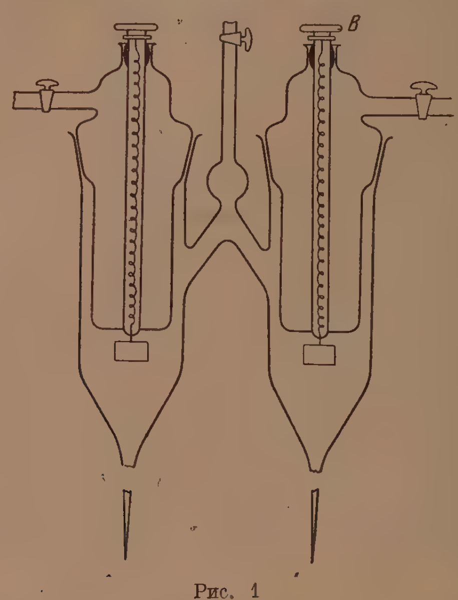


Рис. 1

(на шлифе), в которую впаян платиновый электрод, другой такой же запасной трубкой с нужным электродом.

Для сбора отдельно жидкости анодного и катодного пространств после электролиза отламываются запаянные кончики нижней части прибора и одновременно открывается кран соединительной трубки. В качестве источника тока мы пользовались ламповым выпрямителем с напряжением на выходе 200—300 V. Сила тока в отдельных опытах изменялась от 20 до 80 mA. Плотность тока от 2,2 до 8,8 mA/см². Прибор находился в водяном термостате с температурой 20,0±0,1. В течение опыта сила тока почти не изменялась. Для измерения количества электричества в схему были включены последовательно серебряный и медный кулонометры.

Химический анализ исходных смесей, а также жидкостей анодного и катодного пространств, после электролиза проводился следующим образом.

Количество уксусной кислоты определялось обычным титрованием щелочью (индикатор — фенолфталеин). Специально поставленные контрольные опыты показали, что присутствие анилина не мешает количественному определению кислоты. Объясняется это, очевидно, тем, что при приливании водного раствора сильной щелочи (NaOH) образовавшееся в системе соединение распадается на компоненты:

$$C_6H_5NH_2 \cdot 2CH_3COOH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5NH_2 + 2CH_3COONa + H_2O.$$

Анилин количественно определялся по Кольтгофу [10].

Предварительно проведенные анализы с заранее известным количеством анилина (в присутствии уксусной кислоты) дали удовлетворительные результаты. Поэтому мы сочли возможным пользоваться этим методом для количественного определения анилина в наших смесях, тем более что для наших выводов не столько важно знать абсолютное количество вещества, как изменение количества этого вещества после электролиза.

При электролизе наблюдались следующие явления.

У катода выделялся газообразный водород; цвет жидкости в течение электролиза не изменялся. У анода тотчас же после включения тока смесь чернела, и по мере электролиза постепенно темнела вся жидкость анод-

юго пространства. На электроде выделялось небольшое количество садка черного цвета, который иногда частично переходил в раствор в виде звеси.

Таблица 1

остав иссле- уемой смеси в вес. %		Состав смеси после электролиза						Перенос вещества		Количе- ство электрич. в кулонах
		Католит				Анолит		Католит		
		Укс. кислота		Анилин		Укс. кислота				
Укс. слота	Анилин	Вес. %	Δ %	Вес. %	Δ %	Вес. %	Δ %	Убыль укс. кислоты в г	Прибыль анилина в г	
8,54	36,31	54,25	— 4,29	41,77	+ 5,46	75,16	+16,62	5,8215	7,409	20 700
3,0	47,0	39,7	—13,3	60,3	+13,3	—	—	7,90	10,80	8 900
4,18	40,81	52,47	— 1,73	41,24	+ 0,43	54,27	+ 0,1	0,6764	0,1686	755
3,40	39,21	52,55	— 0,85	41,09	+ 0,88	55,08	+ 1,68	0,0701	0,0881	129
0,02	60,08	38,98	— 1,04	60,91	+ 0,83	—	—	0,1085	0,0868	284

Результаты опытов электролиза приведены в табл. 1.

Во втором и третьем столбцах таблицы приведен состав исходных смей в весовых процентах, полученный на основании анализа.

Определения анилина в анолите мы не производили, так как в результате окислительного процесса на аноде протекает ряд сложных реакций, результате чего получается черный анилин. Поэтому мы ограничились лишь определением количества кислоты.

Что же касается количеств анилина и уксусной кислоты, найденных после электролиза в катодном пространстве, так как на катоде не протекают никакие вторичные реакции, кроме выделения водорода, тими данными можно руководствоваться для заключения о характере лектролитической диссоциации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из данных табл. 1, после электролиза количество анилина катодном пространстве заметно увеличивается, а количество уксусной кислоты уменьшается. На основании этого и некоторых других опытов, которые будут изложены ниже, можно сделать следующее предположение о поводу механизма электролитической диссоциации образующегося системе соединения:

$$C_6H_5NH_2 \cdot 2CH_3COOH \rightleftarrows [C_6H_5NH_3^+] + [CH_3COOH \cdot CH_3COO^-].$$

пользу такой схемы говорят, кроме данных вышеприведенной таблицы, акже и следующие обстоятельства. На катоде во время электролиза выеляется газообразный водород в количестве, эквивалентном количеству рошедшего электричества. Так, например, в одном из опытов мы собрали газ объемом 0,827 л (приведенный к нормальным условиям), т. е. 0738 г-экв. В этом случае через смесь было пропущено количество лектричества, равное 0,0750 F.

Водород выделяется, очевидно, за счет разрядки ионов $C_6H_5NH_3^+$. то связано с тем, что анилин из анодного пространства переносится в катодное пространство, что хорошо согласуется с нашими опытными данными. Увеличение количества кислоты в аноле можно объяснить сле-

дующим образом. Как известно, молекулы уксусной кислоты ассоцир ваны и находятся обычно в виде димеров:

```
        O . . . . HO
       //           \
CH3 — C              C — CH3.
       \            //
        OH . . . . O
```

Молекула анилина, вероятно, в состоянии разорвать только одну водоро ную связь в димере кислоты; таким образом получается катион $C_6H_5NH_3^+$ Другая молекула кислоты остается связанной с остатком кислоты и обр зует сложный анион состава $CH_3COOH \cdot CH_3COO^-$. Подтверждением сл жит то обстоятельство, что часть кислоты (эквивалентная количест прошедшего тока) разлагается на аноде, окисляя анилин, количество ж уксусной кислоты в анодном пространстве после электролиза увеличивае ся. Это объясняется тем, что сложный анион на аноде распадается

$$CH_3COOH \cdot CH_3COOH^- \rightarrow CH_3COOH + CH_3COO^-.$$

Таким образом разлагается лишь ион CH_3COO^-, а другая молеку перенесенной кислоты остается в анодном пространстве.

Наконец, подтверждением предложенной нами схемы электролитич ской диссоциации образующегося в системе соединения служит следую щий опыт, проведенный нами в приборе, изображенном на рис. 2. В ле вый сосуд этого прибора наливается водный раствор уксусной кислоть а в правый — смесь 33,3 мол.% ани лина с уксусной кислотой. Электропро водность водного раствора кислот подобрана таким образом, что она при близительно равна электропроводност смеси, находящейся в правом сосуде Таким образом в левом сосуде в начал опыта совершенно отсутствует анилин и в то же время конструкция прибор не позволяет смеси диффундировать и правого сосуда в левый, так как рас твором кислоты заполняется и соедини тельная трубка до линии *a* (рис. 2) Следовательно, если при включени тока и проведении электролиза в левом сосуде, куда опущен электрод служащий катодом, появится анилин, то это будет служить подтвержде нием нашей схемы электролитическо диссоциации, так как анилин в это случае может быть перенесен туда лиш катионами $C_6H_5NH_3^+$.

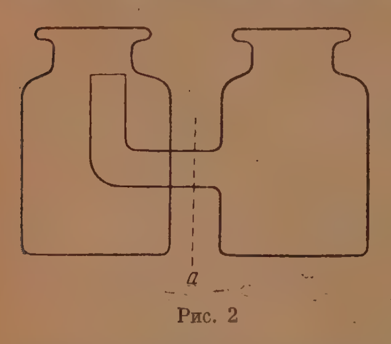


Рис. 2

Полученные результаты действи тельно подтвердили наши предполо жения. После электролиза в католит химическим анализом мы обнаружил количество анилина, близкое эквива ленту пропущенного через раство электричества.

В табл. 2 приведены результат двух наших опытов.

Таблица 2

Состав смесей анодного простр. в мол. %	Количество анилина в католите г-экв.	Количество электричества в F
50,0	0,0151	0,0150
33,3	0,0042	0,0062

Для того чтобы выяснить, не переходит ли анилин из анодного про странства в катодное за счет диффузии, нами был поставлен специальный опыт в том же приборе с теми же растворами, но без пропускания элек-

трического тока. После того как обе жидкости были соединены между собой, прибор простоял время, равное времени проведения предыдущих двух опытов. Анализом жидкости «катодного» пространства было найдено лишь 0,0004 г анилина.

ВЫВОДЫ

На основании опытов по электролизу смесей системы анилин — уксусная кислота и анализа анолита и католита сделано заключение о механизме электролитической диссоциации образующегося в системе соединения, являющегося электролитом.

Львовский медицинский институт

Поступила 8.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Мискиджьян и Ф. Н. Козленко, Сообщения о научных работах, чл. ВХО, вып. 1, 37, 1953.
2. С. П. Мискиджьян, Журн. общ. химии, 23, 1947, 1953.
3. Д. П. Коновалов, ЖРФ-ХО, 24, 240, 1912; 25, 192, 1913.
4. O'Connour, Journ. Amer. Chem. Soc., 119, 400, 1921.
5. Rikowski, Zs. phys., Chem., 116, 336, 1923.
6. Н. А. Трифонов и С. И. Чербов, Изв. Пермск. биол. н.-иссл., ин-та, 6, 247, 1928.
7. М. А. Клочко и О. П. Чануквадзе, Изв. АН СССР, Сер. хим., № 5 и 6, 988, 1938.
8. А. С. Наумова, Журн. общ. химии, 19, 1216, 1949.
9. Н. С. Курнаков, Собрание избр. работ, Химтеоретиздат, 1938, стр. 219.
10. И. М. Кольтгоф и Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, Госхимиздат, 1948, стр. 606.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ТЕЛ ПО МЕТОДУ ВОЗДУХОПРОНИЦАЕМОСТИ

Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, Е. Е. Зусман, М. В. Талаев и В. В. Филипповский

Определение удельной поверхности дисперсных тел находит все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Поэтому весьма существенно найти метод измерения удельной поверхности, отвечающий всем необходимым условиям. Этот метод должен отличаться достаточной точностью и несложностью измерений, простотой и дешевизной аппаратуры, быстротой эксперимента и расчетов.

Наиболее точные адсорбционные методы мало пригодны для широкого внедрения вследствие своей сложности и трудоемкости. В настоящее время широко применяются более доступные методы, основанные на воздухопроницаемости дисперсных тел. Наиболее точный из них, предложенный и теоретически обоснованный одним из авторов [1—5], основан на фильтрации разреженного воздуха через дисперсные тела. Этот метод имеет существенные преимущества перед другими известными методами определения удельной поверхности. Он отличается всеми необходимыми качествами, перечисленными выше, а именно, простотой аппаратуры и эксперимента, не требующих высокой квалификации работника, быстротой (20—30 мин.) и точностью (2—3%) измерений. Кроме того, этот метод хорошо обоснован теоретически и применим для измерения удельной поверхности порошкообразных тел в широком диапазоне дисперсности. Преимущества этого метода становятся ясными, если сравнить его с наиболее известными методами, основанными на воздухопроницаемости.

Так, например, метод [6, 7], нашедший себе применение для определения удельной поверхности грубодисперсных систем и основанный на измерении коэффициента фильтрации через пористое тело жидкости или газа при атмосферном давлении, совершенно не применим для тонкодисперсных систем. При фильтрации жидкостей в порах порядка 0,1 μ (и даже бо́льших) может сказаться отклонение вязкости пристенных слоев жидкости от объемной, а при фильтрации воздуха коэффициент сопротивления падает за счет газокинетического «скольжения» по стенкам пор, относительное влияние которого возрастает параллельно величине отношения длины свободного пробега газа к среднему просвету пор, что приводит к значениям величины удельной поверхности тем более заниженным, чем выше дисперсность и чем больше разрежен газ. Этот метод, кроме того, основан на эмпирическом соотношении между коэффициентом фильтрации в законе Дарси и удельной поверхностью, не всегда оправдывающемся на практике и заведомо неприменимом для частиц анизодименсиональных (например, в случае волокнистых веществ).

Метод измерения удельной поверхности пористых тел, предложенный Б. В. Дерягиным, лишен недостатков вышеописанных методов и применим в весьма широком диапазоне дисперсности. Этот метод основан на измерении коэффициента фильтрации сильно разреженного газа через перегородку, имеющую поры (порошки, пористые тела). При этом предполагается так называемое кнудсеновское течение, т. е. течение воздуха,

настолько разреженного, что соударения его молекул между собой внутри пор становятся крайне редкими по сравнению с ударами о стенки последних. Для этого средняя длина пробега молекул воздуха между двумя соударениями друг с другом должна быть велика по сравнению с максимальными поперечниками пор. Вследствие этого движения отдельных молекул воздуха можно рассматривать как взаимно независимые, что сближает явление фильтрации газа через пористую перегородку с диффузией и броуновским движением в разбавленных растворах. При теоретическом анализе этого случая была выведена формула, связывающая коэффициент фильтрации газа через пористую перегородку с удельной поверхностью этой перегородки.

Для числа молей воздуха Q, проходящих через единицу площади поперечного сечения пористого тела в единицу времени, было выведено следующее выражение:

$$Q=\frac{24}{13}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{\delta^2}{S_0\sqrt{MRT}}\,\frac{\Delta p}{\Delta x}, \tag{1}$$

откуда

$$S_0=\frac{24}{13}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{\delta^2}{Q\sqrt{MRT}}\,\frac{\Delta p}{\Delta x}, \tag{2}$$

где Q — число молей воздуха, протекающих через 1 см^2 пористой перегородки толщиной Δx см за 1 сек. при перепаде давления с обеих сторон перегородки Δp дин / см^2; S_0 — удельная поверхность в см^2 на 1 см^3 объема тела; δ — «пористость», равная объему пор в единице объема тела; M — молекулярный вес воздуха 29,3, выраженный в г / моль; T — температура опыта, в ыраженнаяв градусах абсолютной шкалы температур; R — универсальная газовая постоянная, выраженная в эрг·моль$^{-1}$ град$^{-1}$; Δx — толщина слоя порошка, насыпанного в кювету (сантиметры).

В формуле (2) величина $\frac{24}{13}\sqrt{\frac{2}{\pi M}}\,R$ — постоянная, δ — пористость, определяется по формуле:

$$\delta=\left(1-\frac{\rho_2}{\rho_1}\right),$$

где ρ_2 — насыпной вес испытуемого порошка (г / см^3), ρ_1 — плотность частиц порошка (г / см^3).

Перепад давления с обеих сторон перегородки определяется по формуле:

$$\Delta p = h_p\,dg,$$

где h_p — показания дифференциального манометра (сантиметры); d — плотность жидкости, заполняющей манометр (г / см^3); g — ускорение земного притяжения (981 см / сек^2).

Объемная скорость воздуха, проходящего через поперечное сечение образца, измеряется на основании показаний реометра h_q, выраженных в сантиметрах при учете постоянной реометра b_0 л / сек·см, которая определяется заранее [5]:

$$Q=\frac{b_0\,h_q\,273\,p}{22{,}4\cdot 76 S_0 T}\,\frac{\text{моль}}{\text{сек.см}^2},$$

где p — атмосферное давление.

Подставляя все значения в формулу (2), получим

$$S_0=0{,}18\,\frac{sdh_p\,\delta^2\sqrt{T}}{b_0\,h_q\,p\Delta x}\,\frac{\text{см}^2}{\text{см}^3} \tag{3}$$

или

$$S_0' = 0{,}18 \frac{sdh_p\, \delta^2 \sqrt{T}}{b_0\, h_q\, p\Delta x\rho_2\, 10^4} \quad \frac{\text{м}^2}{\text{г}}, \tag{4}$$

где S_0' — удельная поверхность в м²/г.

Формуле (4) можно придать следующий окончательный вид:

$$S_0' = k \frac{h_p\, \delta^2 \sqrt{T}}{h_q\, \Delta x\rho_2},$$

где $k = 0{,}18 \frac{sd}{b_0\, p \cdot 10^4}$, или

$$S_0' = k' \frac{h_p\, \delta^2 \sqrt{T}}{h_q F},$$

где F — вес испытуемого металлического порошка, $k' = \frac{0{,}18 s^2 d}{b_0\, p \cdot 10^4}$, так как $\rho_2 = \frac{F}{\Delta xs}$.

Зная удельную поверхность порошка, можно определить средний размер его частиц. Для этого предполагается, что все частицы шарообразны и имеют одинаковые радиусы. Тогда удельная поверхность

$$S_0 = \frac{S_1}{F_1} = \frac{4\pi r^2}{{}^4/_3\, \pi r^3 \rho_1} = \frac{3}{r\rho_1},$$

$$r = \frac{3}{S_0\rho_1}; \quad D = \frac{6}{S_0\rho_1},$$

где S_1 — поверхность одной частицы (см²); F_1 — вес одной частицы (граммы); ρ_1 — плотность частиц порошка (г/см³); r — средний радиус частиц порошка (сантиметры); D — средний диаметр частиц, из которых состоит порошок.

Описание прибора. Прибор, на котором производились измерения, изображен на рис. 1 и 2, где *0* — четырехходовой кран у капилляра; *1—2* — реометр; *2'* — отросток с отверстием; *3—3'* — микрокраны; *4* — дифференциальный манометр масляный; *4'* — кран двухходовой манометра масляного; *5* — дифференциальный манометр ртутный; *5'* — кран двухходовой манометра ртутного; *6—7* — вакуумметры ртутные (из которых один запасной); *8* — двухходовой кран; *9—9'* — трехходовые краны; *10* — цилиндр со стеклянным фильтром; *11* — ловушка; *12* — тройной кран вакуумный.

Металлический порошок насыпался в кювету (цилиндрическую трубку *10*) на впаянный в нее фильтр (№ 0 и 1). Порошок насыпался постепенно слоями толщиной порядка 1—2 мм. Каждый слой тщательно утрамбовывался. Утрамбовка производилась путем постукивания по кювете или при помощи тяжелого металлического пестика. Хорошая утрамбовка необходима для того, чтобы разрушить могущие возникнуть агрегаты с крупными порами между ними, а также с целью придания горизонтальной поверхности порошку, что важно при измерениях.

В том случае, если порошок очень мелкий и легко агрегирует, то можно для утрамбовки применить пресс, помещая порошок в металлическую кювету цилиндрической формы со вставленной в нее решеткой. С той целью, чтобы решетка при прессовании не продавливалась, в кювету снизу вставляется металлическая пробка, упирающаяся в решетку. Вместе с пробкой кювета помещалась в гнездо пресса. Порошок насыпался в кювету и уплотнялся прессованием. По глубине погружения поршня пресса можно судить о толщине слоя порошка, насыпанного и утрамбованного в кювете.

После уплотнения порошка, на концы кюветы надевались хорошо шлифованные колпачки с трубками и металлическая кювета поме-лась на прибор вместо стеклянной кюветы *10*.

Перед опытом необходимо убедиться, что воздух «достаточно раз-жен» для проведения измерений с данным образцом, т. е. что в образце цествует кнудсеновский режим течения воздуха.

С этой целью проверялась независимость перепада давления на образ- h_p от давления воздуха над образцом h_2, что служит основным при-



Рис. 1

ком наличия кнудсеновского режима течения воздуха через порошко-разное тело. Особенно это необходимо для частиц размером свыше 0⁻³ см.

Для того чтобы установить границы кнудсеновского режима, очень дленно поворачивая кран 3′ (рис. 2), изменяем разрежение воздуха образцом h_1 и наблюдаем показания дифференциального манометра (величину перепада давления на образец): $h_p = h_2 - h_1$; $h_2 = h_p + h_1$.

Находим ту область, в которой изменение давления над образцом не яет на показания дифференциального манометра (при постоянстве емной скорости течения воздуха). В этой области при соответствующих чениях скорости и перепада давления будет существовать кнудсенов-й режим (рис. 3), где q — скорость течения воздуха в см³/сек.; 0,22),5 — показания реометра в сантиметрах.

В условиях кнудсеновского режима и проводились опыты.

Таким образом были определены удельные поверхности и дисперсность личных порошкообразных материалов. Определение удельной поверх-ти и дисперсности порошков, проведенное по методу Б. В. Дерягина,

хорошо согласуется с данными, полученными наиболее точными мето дами [8, 9].

Так, например, в работе Т. А. Заварицкой и О. Н. Григорова [8 было произведено сравнение данных, полученных по методу Б. В. Деря гина, с данными, полученными в результате подсчетов по результата дисперсионного анализа, табл. 1.

Наряду с этим приведены данные, полученные по методу, описанно ному в работах [6,7].

На основании проведенных сравнительных определений авторы дела ют заключение, что методика Б. В. Дерягина дает близкие к реальным ве личинам удельные поверхност непористых порошков, в то врем как обычный метод воздухопрон цаемости не может быть использ ван даже для грубых измерени

В табл. 2 приведены данны для сравнения удельных поверх

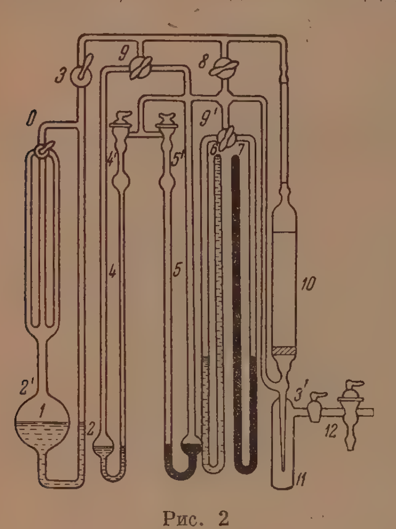


Рис. 2

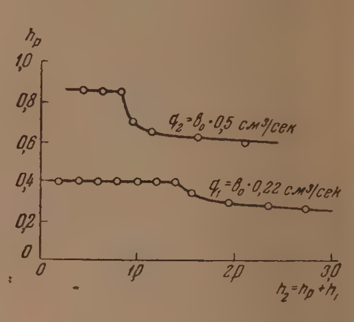


Рис. 3

ностей саж определенных различными методами. Как видно из таблиц данные, полученные по методу Б. В. Дерягина, хорошо согласуются данными, полученными другими методами. Отсюда можно сделать вывод что этот метод может быть с успехом применен для определения удельно поверхности высокодисперсных тел, в частности саж.

Таблица 1

Удельная поверхность шариков полистирола в см²/г

Радиусы шариков в μ	По обычной методике В. В. Товарова	По методике Б. В. Дерягина	Рассчитана по результатам дисперсионного анализа
10—15	1610	2690	2590
15—20	820	1890	1780
20—25	580	1160	1180
40—60	270	480	510

В табл. 3 приведены удельные поверхности различных порошкообра ных тел, определенные по методу Козени—Кармана—Товарова [6,7 и по методу Дерягина.

Даже в том случае, когда порошки грубодисперсные, замечается значи тельное расхождение между значениями удельных поверхностей по обои методам. С увеличением дисперсности расхождение увеличивается и дл высокодисперсных саж достигает порядка десятков раз.

Значения удельной поверхности саж из работ различных авторов

Название образца	Теснера и Поляковой							Брунауэра, Эмметта и Теллера		Гаркинса и Юра		Зуева и Михайлова	Данные лаб. А. Н. Фрумкина	Данные лаб. М. М. Дубинина	Б. В. Дерягин и др.
	Электронно-микроскопический метод	Метод адсорбции бензола	Метод адсорбции азота	Метод адсорбции метилового спирта	Кинетический метод: Эталон — термическая дисперсная сажа, уд. пов. 21 м²/г	Кинетический метод: Эталон — ацетиленовая сажа, уд. пов. 65 м²/г	Кинетический метод: Эталон — непористая печная сажа	Метод адсорбции бензола	Метод адсорбции азота	Метод адсорбции бензола	Метод адсорбции азота		Метод адсорбции азота	Метод адсорбции азота	Метод воздухопроницаемости
Сажа термическая	10,6	13,4	—	—	12,7	9,7	11,2	—	—	—	—	10—11	8,0	—	7,8
Сажа ламповая:															
образец I	21	20,3	—	—	—	—	19,5	20,3	—	19,4	—	—	20	—	19,3
» II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12—16	—	—	14,2
Сажа печная (космос 40)	39,4	30,4	—	—	34,6	32,3	33,4	27,2	27,1	—	27,3	39—40	—	—	35
Сажа активная	71,9	—	—	—	—	—	85,5	—	—	—	—	76—95	79	—	74
Сажа сферон-6	—	100	114,5	107	—	—	95,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Сажа сферон-6 из лаборатории М. М. Дубинина	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	125	120,5

Таблица 3

Материал образца	Удельная поверхность по методу адсорбции S_0'	Удельная поверхность по методу Товарова S''	Удельная поверхность по методу Дерягина S_0	S_0'/S_0	S_0'/S_0''	S_0/S_0''
Концентрат колошниковой пыли I	—	0,59	2,84	—	—	4,8
Концентрат колошниковой пыли II	—	0,27	2,02	—	—	7,5
Концентрат колошниковой пыли III	—	0,087	0,965	—	—	11,1
Барит	—	0,148	0,455	—	—	3,4
Гематит	—	0,152	0,734	—	—	4,82
Сажа ламповая	—	3,05	16,6	—	—	5,45
Сажа активная	79	9,65	74	1,06	8,2	7,67
Сажа сферон-6	125	2,77	120,5	1,04	45,1	43,5

ВЫВОДЫ

1. Метод определения удельной поверхности и средней дисперсности частиц, предложенный и теоретически обоснованный Б. В. Дерягиным, является универсальным, могущим быть примененным как для высоко-, так и для грубодисперсных порошковых тел.

2. В случае порошков, частицы которых обладают внутренними, в особенности, тупиковыми порами, методы, основанные на воздухопроницаемости, в основном дают кинетическую или «внешнюю удельную поверхность, играющую роль в кинетике ряда процессов (сорбция в потоке, растворение и др.). Эта поверхность отличается от полной поверхности, определяющей адсорбционную емкость или равновесие и включающей поверхность внутренних пор, которые не участвуют в соответствующих кинетических процессах.

В отличие от метода фильтрации неразреженного воздуха, основанного на применении формулы Козени—Кармана, метод, основанный на фильтрации разреженного воздуха при кнудсеновском режиме, позволяет не только контролировать наличие в частицах внутренних пор, но судить о развитости их поверхности. Для этого достаточно, как показывает теория, комбинировать наблюдение фильтрации при стационарном и нестационарном режимах течения воздуха в пористом теле [9].

3. Прибор, созданный на основе этого метода, весьма прост по конструкции и доступен. Измерения на нем занимают очень мало времени и не требуют высокой квалификации работника. Этот прибор может быть рекомендован для определения удельной поверхности и средней дисперсности порошкообразных тел. Прибор широко внедряется в различных отраслях народного хозяйства*.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
9.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дерягин, ДАН, 53, 627, 1946.
2. Б. В. Дерягин, Р. М. Фридлянд и В. И. Крылова, ДАН, 6[illegible] 653, 1948.
3. Б. В. Дерягин, Новые методы физико-химических исследований, Сборн[illegible] статей ИФХ АН СССР, Изд-во АН СССР (под ред. Б. В. Дерягина), 1950.
4. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, М. В. Талаев, Прибор для опр[illegible]деления удельной поверхности порошковых и дисперсных тел по сопротивлени[illegible] течению разреженного воздуха, Изд-во АН СССР, 1953.
5. P. C. Carman, Journ. Soc. Chem. Ind. Trans., 57, 225, 1938.
6. В. В. Товаров, Цемент, № 3, 1947; Заводская лаб., 14, 68, 1948.
7. Т. А. Заварицкая и О. Н. Григоров, ДАН, 86, 757, 1952.
8. G. Kraus, J. W. Rossa, L. A. Gerifalco, Journ. Phys. Chem., 57, 33[illegible] 334, 1952.

* Прибор изготовляется на заводе «Лабприбор» под руководством И. П. Д[illegible]женкова.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ИНДИГО И ЕГО ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, и Е. А. Грибова

Настоящая работа посвящена исследованию колебательных и элект-
нных спектров индиго и его галоидопроизводных, а также установле-
ю взаимосвязи между этими спектрами и химическим строением со-
инений. В этой работе полученные результаты для индиго (I) и его про-
водных сопоставлены с данными для тиоиндиго (II):

(I) (II)

Все соединения: индиго, тетрабром- и тетрахлориндиго, нами были получены в
овом виде и тщательно очищены по известным методикам. Инфракрасные спектры
глощения соединений были записаны на инфракрасном спектрометре ИКС-1 с приз-
ми из фтористого лития и каменной соли. Спектры веществ получены для твердого
тояния. Для измерения приготовлялась паста на специальном масле, обладающим
лной индифферентностью, отсутствием поглощения в нужной области спектра и не-
ходимым показателем преломления.

Инфракрасные спектры поглощения паров индиго получены в кварцевой кювете,
иной 200 мм и диаметром 40 мм. Окошки кюветы имели дополнительный обогрев во
бежании конденсации паров вещества на их поверхности. Температура измерялась
ртным термометром, установленным в отростке, впаянном внутрь кюветы.

Измерения спектров паров индиго производились при 410° С. Все части прибора
илегающие к кювете, были тщательно изолированы листами асбеста во избежание
плового влияния нагретой кюветы на работу спектрометра.

Измерения электронных спектров поглощения соединений производились на
ктрофотометре Бекмана. Спектры веществ измерялись для твердого состояния. Го-
вились тонкие пленки из пасты и наносились на поверхность флюоритовых окошек.

Соотношение интенсивностей полос N — H индиго и его тетрагалоидопроизводных
оизводилось для твердого состояния. Необходимые навески соединений смешива-
сь и тщательно перемешивались в сухом виде. Затем к этой смеси добавлялось не-
ходимое количество масла для приготовления пасты. Длительным растиранием
агатовой ступке готовилась паста с равномерным распределением компонентов.
меру относительной интенсивности полос принималось отношение их площадей.

Экспериментальные результаты приведены в таблице и на рис. 1, 2.

Особенности химического строения молекул индиго и тиоиндиго опре-
ляются наличием у них длинной цепи сопряженных связей, образую-
х два бицикла, связанных между собою π-электронным взаимодей-
вием (связи C = C).

Благодаря наличию гетероатомов (N — в индиго, S—в тиоиндиго) в их
лекулах, обладающих «неподеленными» электронными парами, все
омы соединений становятся связанными между собой π-электронным

Колебательные и электронные спектры индиго и его производных (основные частоты)

Обозначения: ш — широкая, р — резкая

Соединение	Частоты валентных колебаний групп N—H и C—O		Положение длинноволнового максимума поглощения в электронных спектрах $\lambda_{макс}$ в mμ	Примечание
	ν_{N-H} см$^{-1}$	$\nu_{C=O}$ см$^{-1}$		
Индиго, кристалл	3275 (ш)	1620 (ш)	650 [1] 650*	
То же, пары при t=410° C	3405 (р)	—	545 [1]	
			595 [2]	В ксилоле
			604 [3] 285	В хлороформе
5,5′—7,7′-тетраброминдиго, кристалл	3385 (р)	1650 (р)	615*	
			615 [4] 301	В хлороформе
5,5′—7,7′-тетрахлориндиго, кристалл	3385 (р)	1652 (р)	615*	
			615 [4]	В хлороформе
Тиоиндиго, кристалл	—	1655 (р)	[illegible] 2 502	В ксилоле
			546 5 504	В тетралине

* Наши данные отмечены звездочкой.

взаимодействием, что можно отразить следующими электронно-структур ными формулами:

(III) (IV)

Эти формулы отражают факт обобществления π-электронов всей моле кулы. π-Электронная плотность в молекулах распределяется в соотве ствии с существующим порядком химической связи атомов и их приро дой, т. е. их геометрическим расположением, числом соседей и сродство атомов к электрону. В рассматриваемых случаях взаимодействие π-элек ронов, в соответствии с заданным порядком химической связи атомо приводит к неравномерному распределению электронной плотности связям.

Принцип взаимодействия π-электронов с антипараллельными сп нами состоит в том, что существующая максимальная энергия их вза модействия при изменении числа соседей, их геометрического распол жения или природы будет распределяться так, что усиление взаимодейс вия с одним из соседей приведет к ослаблению с другими. Если прим нить этот принцип взаимодействия π-электронов с учетом числа сосед и их природы к рассматриваемым нами соединениям, то мы легко най дем порядок чередования максимумов π-электронной плотности в м лекулах. На основании этих соображений можно показать, что π-элек ронная плотность между атомами 5—4 и 6—7 сильно увеличена, а меж атомами 2—2′ уменьшена по сравнению с другими связями. Межатомн расстояния будут изменяться в соответствии с распределением π-элек ронной плотности.

Этот вопрос более подробно был ранее рассмотрен одним из нас [6—].

Химические структурные формулы с кратными связями в общих чертах правильно передают порядок чередования максимумов π-электронной плотности в молекулах. С рассматриваемой точки зрения, изолированные молекулы индиго и тиоиндиго не должны проявлять существенных различий в электронных спектрах поглощения. Опыт действительно показывает близость электронных спектров поглощения для паров индиго в вакууме (545 mμ) и тиоиндиго в ксилоле и тетралине (545 и 546 mμ).

Некоторые различия индивидуальных молекул этих соединений объясняются неодинаковыми электронно-донорными свойствами атома S и группы N — H. Электронно-донорная способность групп N — H может возрасти благодаря их участию

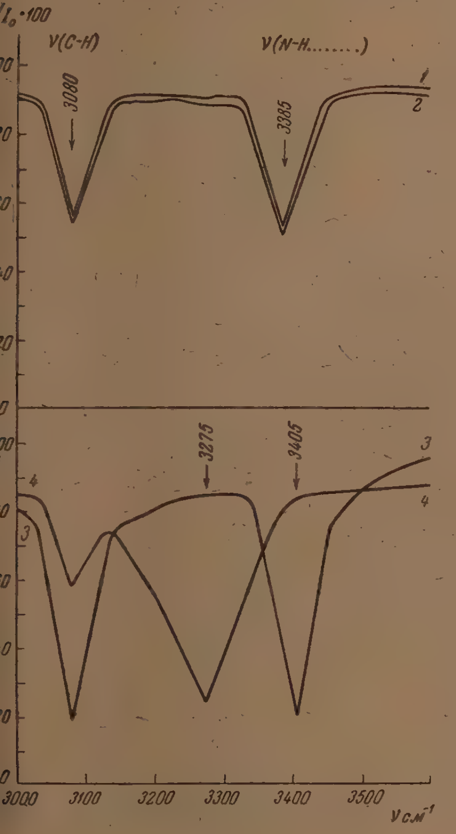


Рис. 1

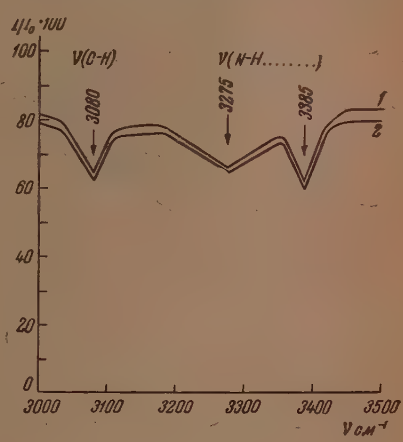


Рис. 2

Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения соединений в области частот валентных колебаний связей C — H и N — H. *1* — 5,5′—7,7′-тетраброминдиго (паста: 50 мг + 0,6 г масла), $d = 0{,}25$ мм; *2* — 5,5′—7,7′-тетрахлориндиго (паста: 50 мг + 0,6 г масла), $d = 0{,}25$ мм; *3* — пары индиго при 410° С, $d = 200$ мм; *4* — индиго (паста: 50 мг + 0,6 г масла), $d = 0{,}1$ мм

Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения соединений в области частот валентных колебаний связей C — H и N — H. *1* — смесь: индиго + тетраброминдиго в молярном отношении 1 : 7 (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0{,}1$ мм; *2* — смесь: индиго+тетрахлориндиго в молярном отношении 1 : 8 (паста: 50 мг + 1,2 г масла), $d = 0{,}1$ мм

образовании водородных связей в кристалле индиго. Поэтому электронный спектр поглощения (цветность) индиго может существенно изменяться в результате сильного влияния межмолекулярного взаимодействия или замещающих групп на распределение π-электронной плотности в молекуле, ответственной за цветность соединений.

Действительно, в кристаллическом состоянии между молекулами индиго возможно сильное межмолекулярное взаимодействие с образованием прочных водородных связей C=O... H—N... Инфракрасные спектры

поглощения кристаллического индиго показывают наличие водородно связи, образованной между молекулами. Частота валентного колебания группы N—H— снижена до 3275 см$^{-1}$ и имеет характерную диффузност Частоты валентных колебаний C = O групп также снижены до 1620 см против 1655 см$^{-1}$ в молекуле тиоиндиго, где они не принимают участи в образовании водородных связей. Инфракрасный спектр твердого инди го недавно был исследован в работе [4], в которой для групп N—H C = O были найдены частоты, близкие по величине к полученным нам Авторы этой работы, как и другие исследователи, считают, что в молеку ле индиго в кристаллическом состоянии осуществляется внутримолеку лярная водородная связь. Представление о внутримолекулярной водо родной связи в молекуле индиго на основании сопоставления электрон ных спектров поглощения эфиров лейко-индиго и лейко-тиоиндиго защи щалось ранее одним из нас [11]. Соответствует ли это действительности Если бы в кристаллическом состоянии в молекуле индиго существовал внутримолекулярная водородная связь, то она сохранялась бы такж в парообразном состоянии и в растворах индиго в инертных растворите лях (хлороформе, ксилоле и т. п.). Наши опыты показывают, что в пар образном состоянии в молекулах индиго не существует внутримолеку лярной водородной связи. Частота валентного колебания иминной гру пы N—H равна 3405 см$^{-1}$, что соответствует свободной группе N—H характерной для такого типа связей. Может быть, внутримолекуляр ная водородная связь нарушается в молекулах индиго под влиянием вы сокой температуры (410° C)? Это также мало вероятно. Ранее нами был показано, что в окси- и амино-производных антрахинона, а также в ин дантрене, внутримолекулярная водородная связь сохраняется при вы соких температурах (300—350°) [12].

Однако высокая температура уменьшает прочность водородной связи что сказывается на смещении частот валентных колебаний (до 50 см$^{-1}$), соо ветствующих групп в коротковолновую область спектра. Предположение наличии внутримолекулярной водородной связи в молекулах индиго такж противоречит данным электронных спектров поглощения этого соедин ния. С этой точки зрения, невозможно объяснить изменения в электро ных спектрах поглощения индиго при растворении его в различны растворителях и при переходе из твердого состояния в парообразно когда его полоса поглощения смещается на ~100 mμ в коротковолнову область спектра. При наличии внутримолекулярной водородной свя в молекулах индиго не должно было бы наблюдаться существенных изм нений в его спектрах при переходе из твердого состояния в парообра ное, а также при растворении в различных растворителях. На многочи ленных примерах доказано и, в частности, в работе по иссл дованию окси- и амино-производных антрахинона, что внутримолек лярная водородная связь всегда смещает электронный спектр поглощени соединения в длинноволновую область [12]. Известно также, что ра творители типа хлороформ, ксилол, тетралин и т. п. способствуют обра ванию внутримолекулярной водородной связи. Поэтому при наличи внутримолекулярной водородной связи в молекулах индиго его спек поглощения в растворах хлороформа, ксилола должен бы оставать почти неизменным или смещаться в длинноволновую область, по сравн нию с кристаллическим состоянием.

Опыт показывает обратное. Электронный спектр поглощения инди в ксилоле (595 mμ), хлорформе (599 mμ) сдвинут, по сравнению с тв дым состоянием (650 mμ), в коротковолновую область спектра. Наконе опыты [13] по определению молекулярного веса индиго в растворах а лина и п-толуидина показали: в растворе анилина молекулы не ассоци рованы, а в растворе п-толуидина димеризованы. При этом оказываетс что раствор индиго в анилине красного цвета, а в п-толуидине гол бого.

Исследование инфракрасных спектров поглощения галоидопроизвод-ых индиго позволило нам окончательно решить вопрос о характере во-родной связи, существующей в индиго. Нами установлено (рис. 2, 3, блица), что в инфракрасных спектрах поглощения 5,5′—7,7′-тетрабром-диго и 5,5′—7,7′-тетрахлориндиго полоса валентного колебания имин-й группы менее резко смещена в длинноволновую область (3385 см$^{-1}$) сравнению с индиго (3275 см$^{-1}$) и представлена в спектре в виде узкой лоски. Опыты показали, что интенсивность полосы N—H (3275 см$^{-1}$) диго ~ в 10 раз больше интенсивности полосы N—H тетрабром- или трахлориндиго (3385 см$^{-1}$) (рис. 2).

В спектре тетрабром- и тетрахлориндиго частоты валентных ко-баний групп C=O равны соответственно 1650 и 1652 см$^{-1}$, т. е. их ве-чины совпадают со значением частот этих групп в тиоиндиго. Таким разом спектр показывает, что в молекулах тетрабром- и тетрахлор-диго имеются свободные группы C = O, не участвующие в образова-й водородных связей.

Резкие отличия инфракрасных спектров поглощения тетрагалоидо-оизводных индиго от спектров самого индиго: меньшее смещение поло-N—H..., отсутствие ее размытия, резкое снижение интенсивности и на-чие свободных групп C=O, позволяют сделать предположение о суще-вовании слабой внутримолекулярной водородной связи N—H...X (га-ид) или свободных групп N—H у тетрагалоидопроизводных индиго.

Если бы могли образоваться внутримолекулярные водородные связи —H...O = C в индиго, то они также могли бы образоваться и в его трагалоидопроизводных. Опыт показывает, что они не образуются, и

о, повидимому, объясняется тем, что группы N—H не лежат в плос-ости молекулы, и расстояние между водородом и кислородом в связи —H...O=C не так мало, чтобы такого типа внутримолекулярная одородная связь стала бы энергетически более выгодной.

В кристаллическом состоянии молекулы тетрагалоидопроизводных ндиго не образуют межмолекулярных водородных связей, повидимому, з-за стерических препятствий (атомы водорода экранируются атомами алоида).

Другой причиной, мешающей образованию межмолекулярных водо-одных связей в тетрагалоидопроизводных индиго, является сильное влия-ие атомов галоида, расположенных в положениях 7,7′, на изменение алентного состояния атома азота. При этом электроотрицательность атома зота понижается, вместе с этим уменьшается и полярность связи N—H, то находит свое проявление в уменьшении интенсивности и снижении астоты валентного колебания иминогруппы. Известно, что понижение олярности связи приводит к уменьшению ее способности образовывать одородную связь.

Таким образом наши исследования инфракрасных спектров поглоще-ия индиго и его галоидопроизводных доказывают, что в кристалличе-ком и парообразном состоянии в молекулах индиго не образуется внутри-олекулярная водородная связь. Тогда остается одна возможность для столкования характера водородной связи, образующейся в кристалли-еском индиго. Очевидно, молекулы индиго в кристалле связаны межмо-екулярными водородными связями. Характер водородной связи в кри-таллическом индиго, как межмолекулярной, доказывается также тем,

что полосы валентных колебаний групп N—H значительно размыты и им ют большую интенсивность.

(VI)

Водородные связи, образованные между молекулами индиго, в сильно степени влияют на распределение π-электронной плотности в соединени а следовательно, могут резко изменить электронный спектр поглощени по сравнению с изолированной молекулой (парами).

При образовании водородных связей N — H . . . O = C между молеку лами индиго происходит некоторая деформация π-электронного облака связях C = O, в результате акцепторно-донорного и дипольного взаим действия между группами C = O и N — H. Возникающая при этом нек торая деформация π-электронного облака атома кислорода в направлени π → σ приводит к ослаблению π-электронного взаимодействия в связи C = C

(VII)

что, в свою очередь, вызовет некоторое усиление взаимодействия π-эле трона атома углерода группы C = O с π-электронами соседних атомо Эти изменения по сформулированному выше принципу взаимодейств π-электронов будут переданы на всю цепь атомов. С другой стороны, результате образования молекулярной водородной связи увеличивает полярность связи N — H, что связано с возрастанием электронной пло ности на атомах азота. Электронно-донорная способность групп N — увеличивается.

Увеличение электронной плотности на атомах азота, несомненно, ус ливает их взаимодействие с π-электронами соседних атомов. Таким о разом наличие водородных связей приводит к некоторому увеличени электронной плотности кольцевых связей молекулы за счет уменьшени ее во внешних связях (N — H и C = O) и к некоторому обобществлени π-электронов ассоциированных молекул. Эти причины, несомненно, ув

ичивают поляризуемость ассоциата, снижают разницу между возбуж-енным и основным уровнями энергии, что и объясняет смещение элек-ронного спектра молекулы индиго в сторону длинных волн (на 100 mμ) ри переходе из парообразного состояния в кристаллическое.

Цветность кристаллического (твердого) индиго — это свойство не от-ельной молекулы, а ассоциата, образованного за счет водородных связей, бусловливающих иное распределение π-электронной плотности в системе, меньшающих интервал между возбужденным и основным уровнями энер-ии системы. Обратно, при переходе из кристаллического состояния в арообразное (от ассоциата к отдельным молекулам), естественно, должно аблюдаться резкое смещение электронного спектра поглощения индиго в оротковолновую область. Опыт действительно показывает, что пары ин-иго имеют красно-фиолетовую окраску; максимум поглощения сдвинут а 100 mμ в сторону коротких волн. При нанесении красителя на ткань акже, повидимому, происходят некоторые изменения в его электронном пектре; особенно значительными должны быть эти изменения при кра-ении парами красителя, иначе сказать, при посадке индивидуальных олекул на материал. Хорошо известны явления изменения цветности оединений с длинной цепочкой сопряженных связей (особенно, со-ержащие гетероатомы) под влиянием межмолекулярного взаимодей-твия в растворах («сольватохромия»).

Изложенное выше представление о цветности индиго позволяет также онять влияние различных заместителей на его электронный спектр по-лощения. Следует ожидать, что все заместители, способствующие уве-ичению электронной плотности на атоме азота, обогащению электронной лотностью внутренних связей молекулы, обобществлению π-электронов в оединении, должны сдвигать электронный спектр поглощения индиго в торону длинных волн. Известно, что электроположительность групп CH_3 C_2H_5 больше ($\overset{-\delta_1}{N} - \overset{+\delta_1}{H}$, $-\overset{-\delta_2}{N} - \overset{+\delta_2}{R}$, $-\delta_2 > \delta_1$), чем атома водорода. По-тому замещение атомов водорода в иминных группах индиго на метиль-ые или этильные радикалы должно вызывать смещение электронного пектра поглощения в длинноволновую область.

Это соответствует действительности. Полоса поглощения NN′ — диэтил-ндиго в ксилоле имеет максимум при 652 mμ, а NN′ — диметилиндиго тех же условиях имеет максимум поглощения при 644 mμ [14], в то ремя как $\lambda_{макс}$ индиго в ксилоле лежит при 595 mμ, а в парах при 545 mμ. акого рода закономерности имеют место также в случае более простых олекул. Известно, что электронный спектр поглощения диметиланилина мещен в длинноволновую часть спектра по сравнению с анилином. алее следует ожидать, что некоторые заместители, уменьшающие элек-ронную плотность на атоме азота, уменьшающие электронную лотность в системе, не способствующие обобществлению π-электрон-ой плотности в основных звеньях соединения, должны сдвигать спектр лектронного поглощения в сторону коротких волн. Например, такой за-еститель, как ацетил $\underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$, приводит к некоторому уменьшению элек-ронной плотности на атомах азота $\rangle \underset{xx}{\overset{1}{N}} - \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{2}{C}} - \overset{3}{CH_3}$ вследствие взаимодейст-ия π-электрона атома $_2C$ с электронами атома азота. В этих условиях, заимодействие атома азота с π-электронами кольца может несколько меньшиться, что приведет к нарушению взаимодействия π-электронов в сновных частях молекулы — к уменьшению поляризуемости.

Опыт [14] действительно показывает, что спектр поглощения NN′ — ди-цетилиндиго в ксилоле ($\lambda_{макс} = 545$ mμ) смещен в коротковолновую бласть по сравнению со спектром индиго, полученным в тех же усло-иях ($\lambda_{макс} = 595$ mμ).

Электронные спектры поглощения тетрабром- и тетрахлориндиго должны существенно отличаться от индиго. Отмеченные различия в электронных спектрах поглощения рассматриваемых соединений еще в большей степени должны проявляться при сравнении их в кристаллическом и парообразном состояниях. При наличии слабой внутримолекулярной водородной связи или свободных групп N—H у тетрагалоидопроизводных индиго их электронные спектры поглощения не должны так существенно смещаться под влиянием различных растворителей (особенно, инертных), а также при переходе из кристаллического состояния в парообразное. Наши измерения электронного спектра поглощения твердого тетрабром- и тетрахлориндиго показывают, что максимум поглощения в кристаллическом состоянии совпадает с частотой его поглощения в растворе ксилола. Этот факт указывает на наличие мало изменяющихся связей N—H в молекулах тетрагалоидопроизводных индиго.

Электронные спектры паров тетрагалоидопроизводных индиго также не должны существенно отличаться от их электронных спектров, характеризующих кристаллическое состояние. К сожалению, это проверить невозможно, так как при температуре возгонки тетрагалоидопроизводные индиго частично переходят в дигалоидопроизводные. Электронные спектры тетрагалоидопроизводных индиго, несмотря на отсутствие между их молекулами сильных межмолекулярных водородных связей, все же не так значительно отличаются от спектра индиго (таблица). Отсутствие водородных связей не приводит к коренному изменению цветности тетрагалоидопроизводного индиго, а лишь к изменению оттенка. Этот интересный факт объясняется тем, что в молекулах этих соединений атомы галоида, расположенные в положениях 7,7′, в сильной степени изменяют валентные состояния атомов азота. Атомы галоида за счет p-электронов неподеленных пар в сильной мере взаимодействуют с π-электронами атомов $_7C$ и $_{7'}C$. По этой причине π-электроны этих атомов уменьшают взаимодействие с π-электронами соседних атомов. Благодаря наличию π-электронного взаимодействия в системе эти изменения будут переданы на всю цепь атомов. Взаимодействие между π-электронами атомов $_6C$, $_5C$ и $_{6'}C$, $_{7'}C$, а также атомов $_8C$ и $_{8'}C$ с атомами азота усилится. Последнее обстоятельство приводит к еще более резкому увеличению электроположительного заряда азота по сравнению с молекулой индиго [формулы (III) и (V)].

Если в молекуле индиго атом азота имеет еще некоторый электроотрицательный заряд $\overset{-\delta}{N} - H$, то в тетрагалоидопроизводных индиго, повидимому, он имеет уже небольшой положительный заряд $\overset{+\delta}{N} - H$. Следовательно, атомы галоида, расположенные в положениях 7,7′, усиливают нарушение симметрии электронного облака молекулы, увеличивают долю осциллирующего заряда под действием световой волны, что обуславливает сдвиг электронного спектра поглощения в длинноволновую область. Итак, в молекулах тетрагалоидопроизводных индиго действуют два фактора: потеря способности образовывать водородные связи, могущая привести к смещению спектра в коротковолновую область, в значительной мере компенсируется сильным влиянием атомов галоида на изменение валентных состояний атомов азота в направлении увеличения доли осциллирующего заряда под действием световой волны.

Внутримолекулярная водородная связь N — H...X также будет способствовать смещению спектра в длинноволновую область спектра. В результате этих причин спектр тетрагалоидопроизводных индиго оказывается не так сильно (на 35 mμ) смещенным в сторону коротких волн по сравнению с индиго. Итак, в результате нашего исследования мы приходим к выводу, что химическое строение индиго, его цветность определяются длин-

ной цепью сопряженных связей, представленной в форме двух бициклов, содержащих гетероатомы (в группах C = O и N — H).

(VIII)

Благодаря участию электронов неподеленных пар атомов азота и π-электронов карбонильных групп с π-электронами соседних атомов создается единая система с π-электронным взаимодействием, распространенным на все атомы. С другой стороны, это приводит к существенному изменению валентных состояний атомов азота и кислорода.

В результате участия в π-электронном взаимодействии электроотрицательный заряд атома азота резко уменьшен (по сравнению с обычным его состоянием), а отрицательный заряд атома кислорода резко увеличен. Последнее обстоятельство связано с резким уменьшением электронной плотности в связи C = O, что является причиной снижения частоты валентного колебания этой группы до 1650 $см^{-1}$ (вместо 1710 $см^{-1}$ в ацетоне). Изменение валентного состояния атома азота, связанное с уменьшением его электроположительности, проявляется в снижении частоты валентного колебания групп N — H до 3405 $см^{-1}$ (в парах) по сравнению с частотой 3500 $см^{-1}$ группы N — H, характерной для парообразного диэтиламина. Таким образом в молекуле индиго создается избыток электронной плотности в одних частях и дефицит других.

Изменения в электронной плотности на одних атомах (или группах) вызывают соответствующие изменения на других благодаря π-электронному взаимодействию, связывающему все атомы молекулы. Для интенсивного взаимодействия со световыми колебаниями необходимо, чтобы поле волны вызывало в молекуле осцилляцию заряда, чтобы индуцируемый в молекуле диполь имел бы большую величину, т. е., чтобы перемещение (деформация) электронного облака и разделение противоположно заряженных полюсов совершалось без большого сопротивления [15].

В молекуле индиго имеются условия для ее интенсивного взаимодействия со световой волной соответствующей частоты. Опыт, действительно, показывает наличие больших коэффициентов поглощения у индиго и его галоидопроизводных. Известно, что величина и характер π-электронного взаимодействия в молекуле в значительной мере определяют разницу между возбужденным и основным уровнями энергии, определяющими положение и интенсивность полосы поглощения.

Если уже в изолированных молекулах (парах) индиго наличие обобществленного π-электронного взаимодействия, охватывающего длинную цепь, содержащую гетероатомы (O, N), способные приобретать противоположные заряды, приводит к сильному уменьшению интервала между возбужденным и основным уровнями энергии, то это еще более проявляется в кристаллическом индиго, где его молекулы связаны прочными межмолекулярными водородными связями. Водородные связи, как отмечалось выше, способствуют еще большему обобществлению π-электронов и увеличивают долю участия групп N—H и C=O в π-электронном взаимодействии всей молекулы. Эти факторы увеличивают величину осциллирующего заряда и легкость его перемещения под действием световой волны и, следовательно, обуславливают смещение спектра поглощения в длинноволновую область (на 100 mμ).

ВЫВОДЫ

В настоящей работе исследованы колебательные и электронные спектры индиго и его галоидопроизводных.

1. Установлено, что молекулы индиго в кристаллах образуют сильные межмолекулярные водородные связи. Частота валентного колебания групп N—H... равна 3275 $см^{-1}$, а C=O группы равна 1620 $см^{-1}$. В парах индиго частота валентного колебания группы N—H равна 3405 $см^{-5}$, что указывает на сильное ее понижение вследствие изменения валентного состояния атома азота в этом соединении под влиянием соседних атомов. Сильное смещение электронного спектра паров индиго в коротковолновую область на ~100 mμ связано с нарушением водородных связей, влияющих на распределение π-электронной плотности.

2. В кристаллическом состоянии молекулы тетрагалоидопроизводных индиго не образуют межмолекулярных водородных связей, повидимому, из-за стерических препятствий (атомы водорода экранируются атомами галоида). Между атомами галоида и группами N—H, возможно, образуется слабая межмолекулярная водородная связь N—H...X. Группа N—H... имеет частоту валентного колебания, равную 3385 $см^{-1}$. В инфракрасном спектре поглощения этих соединений наблюдаются частоты валентных колебаний свободных групп C=O, равные 1650 $см^{-1}$, т. е. совпадающие с частотами валентных колебаний групп C=O в тиоиндиго. Вследствие того что молекулы тетрагалоидопроизводных индиго не образуют между собою межмолекулярных водородных связей, их электронные спектры поглощения не изменяются (или мало меняются) при переходе от твердого состояния к раствору.

3. Полосы валентных колебаний групп N—H индиго, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей в спектре инфракрасного поглощения, характеризуются не только более резким размытием и смещением в сторону длинных волн, но и (~10 раз) большей интенсивностью по сравнению с полосами групп N—H тетрагалоидопроизводных индиго, не участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей.

4. Рассмотрены некоторые представления, позволяющие в качественной форме понять природу цветности индиго и его производных в зависимости от особенностей их химического строения.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
16.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. S. E. Sheppard, P. I. Newsome, Journ. Am. Chem. Soc., **64**, 2937, 1942
2. P. Friedlender., F. Risse., Ber., **47**, 1919, 1914.
3. G. Scheibe, Ann. **544**, 1 240, 1940.
4. W. Brode, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 1034, 1954.
5. J. Formanek, Zs. angew. Chem., **41**, 1133, 1928.
6. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, **25**, 373, 1951.
7. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, **26**, 1516, 1952.
8. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, **27**, 1731, 1953.
9. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физич., **17**, 596, 1953.
10. Д. Н. Шигорин, Н. И. Шевердина, ДАН, **96**, 561, 1954.
11. Н. С. Докунихин, Э. С. Левин, ДАН **35**, 120, 1942.
12. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ДАН, **100**, 323, 745, 1955.
13. H. Vaubel, Chem. Zt., 25 II, 1901; М. Чиликин, Исследования в области индиго, Москва, 1914.
14. T. Posner, Ber., **59**, 1799, 1926.
15. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 49

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ С ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ КОМПОНЕНТОВ

Б. В. Иоффе

В предыдущих сообщениях [1—4] был пересмотрен ряд положений рефрактометрического метода физико-химического анализа, указаны условия появления на изотермах показателей преломления экстремумов и точек перегиба, и намечена классификация типов диаграмм показатель преломления — состав. При этом отмечалось, что, вопреки распространенному мнению, рефрактометрический метод физико-химического анализа не принадлежит к наиболее чувствительным и не дает возможности отличить нормальные системы от систем с невзаимодействующими ассоциированными компонентами, а иногда — и иррациональные системы от предыдущих. Причина того, что несомненное взаимодействие компонентов в ряде случаев не получает отчетливого отражения на кривых показателей преломления, оставалась до настоящего времени не выясненной. В связи с этим значительный интерес представляет вопрос о возможности и условиях появления в иррациональных системах отрицательных изотерм показателей преломления, которые считались [5] типичными для систем с распадом ассоциированных компонентов, не образующих химического соединения.

Изучение и обработка данных для большого числа (более 150) двойных жидких систем показали, что отрицательные отклонения показателей преломления от аддитивности $\Delta n(V)$ на всем интервале концентраций хотя и редко, но все же наблюдаются и в типичных иррациональных системах. Произведенная нами экспериментальная проверка подтвердила существование отрицательных кривых $n\ (V)$ в смесях диметиланилина с м-крезолом, изовалериановой и муравьиной кислотами, где имеет место кислотно-основное взаимодействие компонентов.

Подобные примеры несоответствия формы кривых состав—свойство с классификацией систем по поведению компонентов наблюдаются в физико-химическом анализе нередко. Обычным объяснением в таких случаях служит ссылка на сложность явлений в растворах и маскировку одного из происходящих при растворении процессов (например, образования соединения компонентов) противоположным эффектом другого (диссоциацией ассоциированного компонента)*. Однако более детальное рассмотрение свойств перечисленных систем показывает, что это традиционное толкование «аномального» вида кривых состав—свойство в данном случае непригодно.

С нашей точки зрения [1, 2], диссоциация ассоциированных компонентов вообще не получает отчетливого отражения на изотермах $n(V)$, а следовательно, не может и маскировать эффект образования соединений. К этому же заключению приводит и сопоставление свойств систем из диметиланилина и карбоновых кислот с аналогичными системами, содержащими анилин и метиланилин.

В табл. 1 приводятся максимальные (по абсолютной величине) значения отклонений от аддитивности $\Delta n(V)$ в 9 системах типа амин—кислота,

* См., например, [5], стр. 170.

Таблица 1

Максимальные (по абсолютной величине) отклонения показателей преломления от аддитивности в смесях ароматических аминов с кислотами

Основание	Максимальные значения $\Delta n_D^{20}(V)\cdot 10^4$ в системах с кислотами		
	муравьиной	измасляной	изовалериановой
Анилин	+218 [6]	+78 [7]	+76 [8]
Метиланилин	+ 46 [6]	+27 [7]	+30 [8]
Диметиланилин . .	+ 2 } * — 11 }	—17 [7]	—11 [8]

* Изотерма $n_D^{20}(V)$ положительно-отрицательная (см. рисунок).

вычисленные нами по результатам собственных измерений и литературным данным [6—8]. Рассматривая эти данные, нетрудно убедиться, что в смесях анилина с кислотами имеют место большие положительные отклонения $\Delta n(V)$, типичные для систем с взаимодействием компонентов. В системах с метиланилином отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$ значительно меньше, и изотермы $n(V)$ хотя и положительные, но не отличимы от изотерм нормальных систем [1]. Наконец, в системах с диметиланилином знак изотерм $n(V)$ становится «аномальным», и они обращаются выпуклостью к оси состава.

Сила оснований возрастает в ряду: анилин, метиланилин, диметиланилин. В этом же порядке, повидимому, убывает степень ассоциации: такой мощный фактор ассоциации, как водородная связь, в диметиланилине отсутствует. Поэтому, если исходить из обычного допущения [5], что образование соединений в системе проявляется в положительных отклонениях n от аддитивности (тем более значительных, чем сильнее взаимодействие), а распад ассоциированных компонентов приводит к противоположному эффекту, то следовало бы ожидать соотношений, как-раз обратных представленным в табл. 1.

Полная аналогия между системами с тремя различными кислотами свидетельствует о том, что наблюдаемые явления не случайны, а закономерны.

Простое объяснение причин появления отрицательных изотерм $n(V)$ в иррациональных системах можно получить, рассматривая вопрос с точки зрения связи формы изотерм $n(V)$ с формой кривых плотности и удельной рефракции.

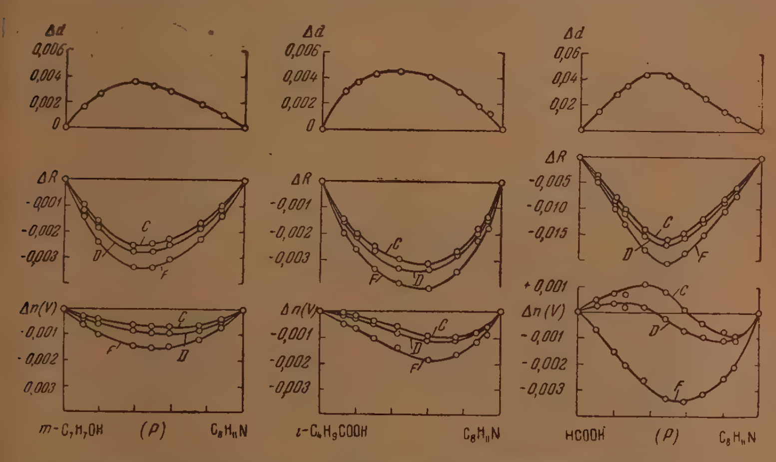
Как было указано ранее [4], отклонения от аддитивности показателей преломления $\Delta n(V)$, плотности (Δd) и удельной рефракции Гладстона—Даля (ΔR) связаны уравнением:

$$\Delta n(V) = R\Delta d + d\Delta R. \quad (1)$$

Поскольку в иррациональных системах обычно имеет место сжатие ($\Delta d > 0$), отрицательные изотермы $n(V)$ можно ожидать здесь только в случае $\Delta R < 0$ и при условии, что на всем интервале концентраций $|R\Delta d| < |d\Delta R|$.

Как видно из рисунка, построенного по нашим экспериментальным данным, именно такие соотношения имеют место в смесях диметиланилина с м-крезолом, изовалериановой кислотой и муравьиной кислотой. Появление отрицательных изотерм $n(V)$ в этих системах, следовательно,

язано со значительными отрицательными отклонениями удельной ре-
акции от аддитивности. Эти последние являются прямым следствием
аимодействия компонентов. Действительно, еще в 1932 г. было показано
], что образование соединений ароматических аминов с фенолом сопро-
ждается депрессией молекулярной рефракции. Отклонения молекуляр-
й (удельной) рефракции от аддитивности связаны, главным образом,
изменением спектров поглощения при взаимодействии компонентов.
висимость эта проявляется тем сильнее, чем ближе располагается об-
сть длин волн, употребляемых для рефрактометрических измерений,
области изменяющихся полос поглощения. Величина ΔR зависит поэто-
не только от природы системы, но и от длины волны преломляющихся



Отклонения от аддитивности плотности $\Delta' d(V)$ удельной рефракции $\Delta R(P)$ и показателей преломления $\Delta n\ (V)$ в системах: диметиланилин — м-крезол, диметиланилин — изовалериановая кислота и диметиланилин — муравьиная кислота

чей. Отсюда следует, что возможны такие случаи, когда форма изотерм
V) в одной и той же системе будет изменяться в зависимости от длины
лны преломляемого света.

Интересной иллюстрацией этого случая служит система диметилани-
н—муравьиная кислота (см. рисунок). Наблюдаемые здесь отрицатель-
ые отклонения R от аддитивности увеличиваются по абсолютной вели-
не при переходе от красной к фиолетовой части спектра, будучи связан-
ыми с гипсохромным смещением полос поглощения диметиланилина
близком ультрафиолете при взаимодействии с кислотой. Для удаленных
ультрафиолетовой области красных лучей C отклонения R от аддитив-
сти сравнительно невелики; противоположно действующий эффект
катия на большей области концентраций оказывается преобладающим
кривая $n_C^{20}(V)$ имеет S-образную форму, изменяя знак.

Для желтых лучей D наблюдается совершенно аналогичная картина,
вследствие возрастания величин ΔR (по абсолютной величине) отрица-
льный участок кривой $n\ (V)$ значительно увеличивается. Для голубой
нии F значения ΔR уже настолько велики, что кривая $n_F^{20}\ (V)$ отрица-
льна для всех концентраций и неотличима от аналогичных кривых
стем с невзаимодействующими компонентами.

Вышеприведенные соображения проливают свет на причины малой
вствительности рефрактометрического метода физико-химического ана-
иза в ряде случаев. Причина этого состоит в том, что иногда происходя-
ие при взаимодействии компонентов изменение объема и изменение по-

лос поглощения действуют антибатно и суммарный эффект их, определяемый уравнением (1), оказывается незначительным. В таких случаях отклонения от аддитивности $\Delta n(V)$ оказываются или небольшими положительными (упомянутые системы с метиланилином), или даже отрицательными (системы с диметиланилином).

Из изложенного следует, что в системах с малыми отклонениями показателей преломления от аддитивности ($\Delta n(V) < 0{,}007$—$0{,}008$) последние вне зависимости от их знака не могут служить аргументами ни за, ни против каких-либо предположений о поведении компонентов. В то же время значительные положительные величины $\Delta n(V) > 0{,}008$ свидетельствуют о химическом взаимодействии компонентов.

В заключение остановимся на вопросе о причинах появления в системах с химическим взаимодействием компонентов отрицательных изотерм $n(N)$ при выражении состава в молярных долях.

Нетрудно показать, что, вопреки классификации В. Я. Аносова [5], отрицательные кривые $n(N)$ могут встречаться и в иррациональных системах, причем их появление отнюдь не связано с процессами, происходящими при растворении компонентов.

Соотношение между отклонениями показателей преломления от аддитивности при выражении состава в объемных и молярных долях дается элементарной формулой:

$$\Delta n\,(N) = \Delta n\,(V) + (n_1 - n_2)\,(V_1 - N_1) \qquad (2)$$

(n_1 и n_2 — показатели преломления компонентов, V_1 и N_1 — соответственно объемные и молярные доли первого компонента).

Отсюда видно, что отклонения от аддитивности $\Delta n\,(N)$ могут быть отрицательными и при положительных $\Delta n\,(V)$, если $V_1 < N_1$ и $n_1 > n_2$, а член $(n_1 - n_2)\,(V_1 - N_1)$ по абсолютной величине больше $\Delta n\,(V)$. Но $V_1 < N_1$, когда молярный объем первого компонента меньше молярного объема второго: $\frac{M_1}{d_1} < \frac{M_2}{d_2}$. Следовательно, отрицательные изотермы $n\,(N)$ могут иметь место и в типичных системах с образованием соединений компонентов и положительными значениями $\Delta n\,(V)$, если компонент с большим n имеет значительно меньший молярный объем. Примером, иллюстрирующим это положение, служат растворы пиридина и хинолина в высших карбоновых кислотах: энантовой, каприловой, пеларгоновой и каприновой. При замене этих кислот в растворах с теми же основаниями на низшие карбоновые кислоты, имеющие гораздо меньший молярный объем, происходит обращение знака кривых $n\,(N)$, и они принимают обычную для иррациональных систем форму с выпуклостью от оси состава.

Матавуль [10], наблюдавший это явление, странное и трудно объяснимое с точки зрения традиционного толкования кривых состав — свойство в физико-химическом анализе, пытался (без достаточных оснований) приписать его «влиянию ассоциации кислот». В свете изложенного совершенно очевидно, что перемена знака кривых $n\,(N)$ в перечисленных системах при переходе от начальных членов гомологического ряда к высшим не имеет никакого отношения к диссоциации ассоциированных кислот.

Этот факт лишь подтверждает высказанное ранее мнение [1] о непригодности кривых $n\,(N)$ для классификации систем по характеру взаимодействия компонентов и необоснованности толкования формы этих кривых в предыдущих работах [5—8, 10].

Для приготовления растворов продажные реактивы очищались следующим образом.

Д и м е т и л а н и л и н. Препарат «Кальбаум для анализа» высушивался твердым едким кали и перегонялся на колонке эффективностью 12 теоретических тарелок

ι уменьшенным давлением в токе азота. Применялась главная фракция с т. кип. ,7—101,8° при 40 мм рт. ст.

Муравьиная кислота. 85% кислота («чистая для анализа») обезвоживалась фосфорным ангидридом (при охлаждении) с последующей перегонкой в вакуу- 60—100 мм рт. ст. Дважды обработанная таким образом кислота подвергалась акционированному вымораживанию; т. пл. + 8,3°.

Изовалериановая кислота. Чистый продажный препарат перегонялся на колонке Вигре (15 тарелок). Применялась основная фракция с т. кип. 174,5— ,5° при 754 мм рт. ст. м-Крезол очищен перегонкой на колонке в вакууме, т. кип. ,3° при 40 мм рт. ст.

Растворы готовились в количестве 20—30 г отвешиванием компонентов на аналитиких весах в колбочках с хорошо пришлифованными пробками. Растворы средней центрации получались непосредственно из компонентов, остальные — разбавлем. При расчете состава системы диметиланилин — муравьиная кислота, компоненты орой сильно отличаются по плотности, учитывалась поправка на взвешивание в духе.

Плотность измерялась пикнометрами типа Бирона (с градуированной шейкой) емом 7—20 мл. Значения d_4^{20} приведены к пустоте и точны до $1\cdot10^{-4}$. Показатели

Таблица 2

Свойства растворов диметиланилина в кислотах

	V	d_4^{20}	n_C^{20}	n_D^{20}	Δ_{FC}^{20}	$\Delta d\cdot10^4$	$\Delta n\,(V)\cdot10^4$			$\Delta R\,(P)\cdot10^4$		
							C	D	F	C	D	F
					Диметиланилин — м-крезол							
0	0	1,0342	1,5363	1,5414	182,9	—	—	—	—	—	—	—
54	11,30	1,0269	1,5378	1,5430	186,9	+ 16	— 3	— 4	— 6	— 10	— 12	— 14
43	20,69	1,0206	1,5391	1,5444	190,4	+ 26	— 4	— 6	—10	— 17	— 19	— 24
29	40,16	1,0064	1,5419	1,5475	200,6	+ 36	— 6	— 8	—14	— 26	— 28	— 34
19	51,15	0,9975	1,5436	1,5493	207,6	+ 32	— 7	— 9	—15	— 25	— 28	— 34
75	60,64	0,9896	1,5450	1,5509	214,4	+ 28	— 7	— 9	—15	— 23	— 25	— 31
09	77,49	0,9754	1,5477	1,5539	227,2	+ 18	— 7	— 8	—12	— 17	— 19	— 23
48	77,86	0,9752	1,5478	1,5540	227,3	+ 19	— 6	— 8	—11	— 17	— 19	— 23
68	88,50	0,9660	1,5496	1,5561	236,7	+ 10	— 5	— 5	— 8	— 11	— 11	— 14
	100	0,9560	1,5519	1,5586	247,0	—	—	—	—	—	—	—
					Диметиланилин — изовалериановая кислота							
	0	0,9304	1,4019	1,4040	71,8	—	—	—	—	—	—	—
51	12,22	0,9364	1,4201	1,4227	89,2	+ 29	— 1	— 2	— 5	— 15	— 16	— 20
13	19,69	0,9391	1,4312	1,4341	101,5	+ 37	— 2	— 3	— 7	— 20	— 21	— 26
11	29,54	0,9423	1,4458	1,4491	116,9	+ 43	— 4	— 5	—10	— 26	— 28	— 34
50	42,83	0,9459	1,4655	1,4693	138,8	+ 45	— 6	— 9	—14	— 30	— 33	— 39
70	59,04	0,9495	1,4895	1,4941	166,4	+ 40	—10	—11	—19	— 32	— 34	— 42
05	74,54	0,9524	1,5127	1,5181	195,4	+ 29	—10	—11	—17	— 27	— 28	— 35
16	86,85	0,9544	1,5314	1,5374	219,2	+ 18	— 8	— 8	—12	— 18	— 18	— 23
08	91,88	0,9552	1,5391	1,5453	229,2	+ 13	— 6	— 7	— 9	— 14	— 14	— 18
	100	0,9560	1,5519	1,5585	246,6	—	—	—	—	—	—	—
					Диметиланилин — муравьиная кислота							
	0	1,2202	1,3691	1,3712	72,2	—	—	—	—	—	—	—
35	12,24	1,2029	1,3920	1,3944	82,0	+151	+ 5	+ 3	— 6	— 37	— 39	— 48
12	24,32	1,1837	1,4143	1,4170	92,4	+278	+ 7	+ 3	—15	— 78	— 83	— 99
38	30,83	1,1729	1,4262	1,4291	98,4	+342	+ 7	+ 2	—21	—102	—108	—129
38	42,19	1,1524	1,4473	1,4504	108,6	+437	+11	+ 2	—26	—143	—151	—180
34	54,43	1,1197	1,4694	1,4729	126,0	+433	+ 8	— 2	—33	—161	—170	—204
37	64,15	1,0853	1,4865	1,4907	149,2	+346	+ 1	— 7	—34	—146	—153	—184
92	73,90	1,0500	1,5038	1,5086	174,2	+248	— 4	— 9	—31	—119	—124	—149
71	83,38	1,0150	1,5208	1,5263	199,9	+151	— 7	—10	—25	— 84	— 86	—105
35	88,98	0,9946	1,5309	1,5367	214,7	+ 95	— 9	—11	—22	— 60	— 62	— 75
	100	0,9560	1,5519	1,5585	246,6	—	—	—	—	—	—	—

преломления измерены на рефрактометре Пульфриха (Цейсс). Температура поддерживалась постоянной при помощи циркуляционного термостата с компенсирующим нагревом. Колебания температуры не превышали 0,05°.

Результаты исследования трех систем представлены в табл. 2, содержащей следующие данные: P_1 и V_1 — концентрации диметиланилина в весовых и объемных процентах, d_4^{20} — плотность при 20°, n_C^{20} и n_D^{20} — показатели преломления для линий C и D при 20°, Δ_{FC} — средняя дисперсия $(n_F^{20} - n_C^{20}) \cdot 10^4$. Δd — отклонения плотности от аддитивности: $\Delta d = d - d_1 \frac{V_1}{100} - d_2 \frac{100 - V_1}{100}$, $\Delta n(V)$ — отклонения показателей преломления от аддитивности: $\Delta n(V) = n - \frac{n_1 V_1}{100} - \frac{n_2(100 - V_1)}{100}$, $\Delta R(P)$ — отклонения удельной рефракции от аддитивности: $\Delta R(P) = \frac{n-1}{d} - \frac{n_1 - 1}{d_1} \frac{P_1}{100} - \frac{n_2 - 1}{d_2} \frac{100 - P_1}{100}$.

ВЫВОДЫ

1. Изотермы показателей преломления $n(V)$ иногда бывают выпуклы к оси составов и в типичных «иррациональных» системах с химическим взаимодействием компонентов. Такая форма кривых $n(V)$ является прямым следствием взаимодействия компонентов и связана со значительными отрицательными отклонениями от аддитивности удельных рефракций.

2. В ряде случаев причиной слабого отражения происходящих в системе процессов на изотермах $n(V)$ является антибатность и взаимное ослабление эффектов изменения объема и неаддитивности удельных рефракций.

3. В одной и той же системе форма (знак) кривых $n(V)$ может быть различной в зависимости от длины волны света. Знак малых отклонений показателей преломления от аддитивности не может служить основанием для выводов о поведении компонентов в растворе (их соединении или диссоциации).

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
19.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Иоффе, ДАН, 86, 713, 1952; Журн. общ. химии, 23, 190, 1953.
2. Б. В. Иоффе, ДАН, 87, 763, 1952.
3. Б. В. Иоффе, ДАН, 93, 851, 1953.
4. Б. В. Иоффе, ДАН, 97, 855, 1954.
5. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, гл. V, § 6, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.
6. Н. А. Пушин, П. Матавуль и др. Журн. общ. химии, 18, 1573, 194[illegible]
7. П. Матавуль, Гласник хем. друштва, 10, 35, 1939.
8. П. Матавуль, J. Хојман, Гласник хем. друштва, 10, 51, 1939.
9. C. A. Buehler, J. H. Wood, D. C. Hull, E. C. Erwin, Journ. Am. Chem. Soc., 54, 2398, 1932.
10. П. Матавуль, Гласник хем. друштва, 10, 25, 43, 1939.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИСТИРОЛА НА ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ ЕГО ЦЕПЕЙ

Т. В. Гатовская, В. А. Каргин и А. А. Тагер

Основными факторами, определяющими свойства высокомолекуляр- соединений, являются гибкость цепей и плотность их упаковки.

В работе [1] было показано, что полимеры с жесткими цепями обла- т рыхлой упаковкой, в противовес полимерам с гибкими цепями. Рых- упаковка макромолекул может быть объяснена тем, что длинные ткие цепи не могут достаточно близко подойти друг к другу. Повиди- у, при постоянной жесткости цепи, т. е. при постоянной величине нциального барьера вращения, более короткие цепи, в силу своей шей подвижности, могут разместиться в объеме более плотно. Сле- тельно, между длиной цепи жестких полимеров и плотностью упа- и существует прямая связь, а именно, с уменьшением длины цепи ность упаковки растет.

Основными методами, позволяющими оценивать плотность упаковки й полимеров, являются методы определения теплот растворения и изо- сорбции. В работе [2] было показано, что сорбционная способность юлозы при малых значениях относительной влажности значительно ше, чем у стеклообразной глюкозы. Это обстоятельство авторы объяс- т тем, что целлюлоза вследствие большой длины ее молекул обладает ой упаковкой.

ависимость теплот растворения от величины молекулярного веса стирола была показана в работе [3]. Большие положительные вели- теплот растворения высокомолекулярных фракций по сравнению зкомолекулярными авторы связывают с малой плотностью упаковки ных цепных молекул.

адачей данной работы являлось полное термодинамическое изучение оров полистирола различных молекулярных весов с целью более льного выяснения вопроса о связи между молекулярным весом и остью упаковки макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

аиболее высокомолекулярным образцом полистирола являлся эмуль- ный полимер. Образцы более низких молекулярных весов были чены термодеструкцией эмуль- ного полистирола с последую- фракционированием [3]. В стве растворителя был взят бензол, являющийся гидри- ным мономером полисти- Выбор такого растворителя ан с тем, что химическое ние этилбензола и полисти- одинаково, и наблюдаемое ние тепловых эффектов от нуля т быть обязано только неплотности упаковки цепей полимера [4]. етодами исследования служили: получение изотерм сорбции и изме- интегральных и дифференциальных теплот растворения. В работе использованы методика и расчеты, опубликованные ранее [5, 6].

Таблица 1

№ образца	M	$Q = -\Delta H \frac{\text{кал}}{\text{г полистирола}}$
1	27 2000	4,4
2	14 2000	3,2
3	1 8000	0,9
4	784	0

В табл. 1 приведены молекулярные веса и интегральные теплоты ра творения четырех изученных образцов полистирола в этилбензоле.

На рис. 1 приведены полученные нами изотермы сорбции при 25°. И рисунка 1 видно, что в области малых относительных давлений пара (p_1/p от 0 до 0,35, сорбционная способность образца *1* ($M = 272$ 00 выше, чем у образца *2* ($M = 142\,000$); при этом образец *1* сорбиру ощутимые количества этилбензола, начиная с самых малых относительн давлений пара. При этих же значениях относительных давлений образ *2* практически не сорбирует растворителя. Начиная с $p_1/p_1^0 = 0,1$ изотерма сорбции довольно резко растет, и при относительных давлени

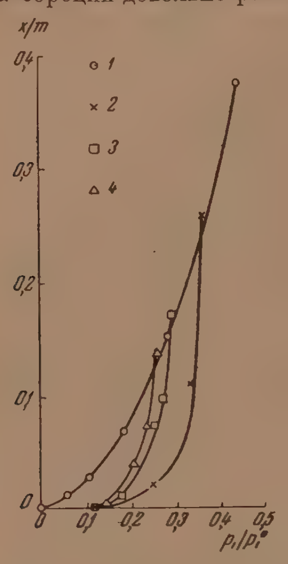


Рис. 1. Изотермы сорбции этилбензола полистиролом различных молекулярных весов. *1* — 272 000; *2*—142 000; *3* — 18 000; *4* — 784 *M*

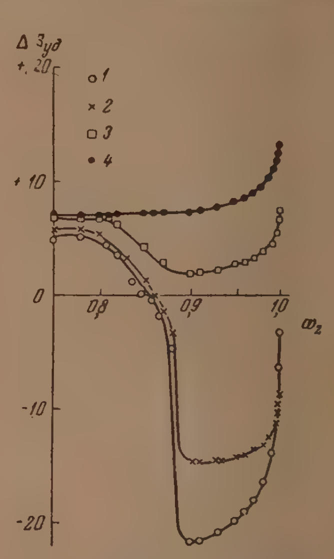


Рис. 2. Изменение парциальной удельной энтропии смешения этилбензола с полистиролом, как функции весовой доли полимера. *1* — 272 000; *2* — 142 000; *3* — 18 000; *4* — 784 *M*

пара выше 0,25 образец растворяется. Растворение приводит к дальн шему поглощению растворителя, и изотерма сорбции образца *2* пере кает изотерму сорбции образца *1*. Еще резче обнаруженный выше эфф проявляется у полистирола более низкого молекулярного веса. Образ *3* и *4* в области малых относительных давлений пара также практичес не поглощают растворителя, а при относительном давлении пара вы 0,17 для образца *3* и 0,14 для образца *4* оба образца растворяются. изотермы сорбции пересекают изотерму сорбции образца *1* при более н ких значениях относительных давлений пара.

Таким образом полученные изотермы сорбции свидетельствуют о т что сорбционная способность полистирола тем больше, чем выше мо кулярный вес, а способность к растворению повышается с уменьшени молекулярного веса.

На основании приведенных изотерм сорбции нами были рассчита изменения удельного парциального изобарного потенциала этилбенз для растворов различной концентрации по формуле*:

$$\Delta\overline{Z}_1 = \frac{2{,}3RT\,\lg\left(p_1/p_1^0\right)}{M_1},$$

* Мы обозначаем изобарный потенциал буквой *Z* в соответствии с установлен стандартной терминологией.

Таблица 2

[...]совая доля полимера в растворе, ω_2	Количество этилбензола, сорбированного полистиролом x/m, г/г	Относительное давление пара этилбензола p_1/p_1°	$\Delta \overline{Z}_{1уд}$ $\frac{кал}{г\ этилбензола}$	$\Delta \overline{H}_{1уд}$ $\frac{кал}{г\ этилбензола}$	$T\Delta \overline{S}_{1уд}$ $\frac{кал}{г\ этилбензола}$
		$M = 272\,000$			
0,999	0,001	0,0085	—26,6	—30,0	—3,4
0,998	0,002	0,015	—23,5	—30,0	—6,5
0,997	0,003	0,0225	—21,2	—30,0	—8,8
0,996	0,004	0,0275	—20,1	—30,0	—9,9
0,995	0,005	0,0325	—19,4	—30,0	—10,6
0,99	0,01	0,055	—16,2	—30,0	—13,8
0,98	0,02	0,0875	—13,6	—30,0	—16,4
0,97	0,031	0,1175	—12,0	—30,0	—18,0
0,96	0,042	0,141	—10,9	—30,0	—19,1
0,95	0,05	0,157	—10,3	—30,0	—19,7
0,93	0,075	0,195	—9,1	—30,0	—20,9
0,91	0,099	0,2275	—8,3	—30,0	—21,7
0,90	0,11	0,23	—8,2	—30,0	—21,8
0,88	0,136	0,267	—7,4	—12,1	—4,7
0,87	0,149	0,2795	—7,1	—8,8	—1,7
0,86	0,163	0,2925	—6,9	—7,3	—0,4
0,85	0,176	0,303	—6,7	—6,4	+0,3
0,84	0,19	0,315	—6,5	—5,1	+1,4
0,82	0,22	0,338	—6,1	—2,6	+3,5
0,81	0,235	0,349	—5,9	—1,4	+4,5
0,80	0,25	0,36	—5,7	—0,5	+5,2
0,78	0,282	0,382	—5,4	0	+5,4
0,75	0,333	0,413	—4,9	0	+4,9
		$M = 142\,000$			
0,999	0,001	0,115	—12,1	—21,0	—8,9
0,998	0,002	0,138	—11,1	—21,0	—9,9
0,997	0,003	0,15	—10,6	—21,0	—10,4
0,996	0,004	0,1625	—10,2	—21,0	—10,8
0,995	0,005	0,175	—9,7	—21,0	—11,3
0,99	0,01	0,21	—8,7	—21,0	—12,3
0,98	0,02	0,25	—7,7	—21,0	—13,3
0,97	0,031	0,275	—7,2	—21,0	—13,8
0,96	0,042	0,29	—6,9	—21,0	—14,1
0,95	0,05	0,3	—6,7	—21,0	—14,3
0,93	0,075	0,3175	—6,4	—21,0	—14,6
0,91	0,099	0,3275	—6,2	—21,0	—14,8
0,90	0,11	0,328	—6,2	—21,0	—14,8
0,88	0,136	0,3375	—6,1	—10,0	—3,9
0,87	0,149	0,34	—6,0	—7,6	—1,6
0,86	0,163	0,343	—6,0	—6,0	0
0,85	0,176	0,345	—5,9	—4,7	+1,2
0,83	0,205	0,352	—5,8	—2,6	+3,2
0,80	0,25	0,362	—5,7	—0,3	+5,4
0,78	0,282	0,369	—5,6	0	+5,6
0,75	0,333	0,378	—5,4	0	+5,4
		$M = 18\,000$			
0,999	0,001	0,1	—12,9	—5,4	+7,5
0,998	0,002	0,1175	—12,0	—5,4	+6,6
0,997	0,003	0,1325	—11,3	—5,4	+5,9
0,996	0,004	0,14	—11,0	—5,4	+5,6
0,995	0,005	0,1475	—10,7	—5,4	+5,3
0,99	0,01	0,171	—9,9	—5,4	+4,5
0,98	0,02	0,193	—9,2	—5,4	+3,8
0,97	0,031	0,213	—8,6	—5,4	+3,2
0,96	0,042	0,227	—8,3	—5,4	+2,9

Таблица 2 (*продолжение*)

Весовая доля полимера в растворе, ω_2	Количество этилбензола, сорбированного полистиролом x/m, г/г	Относительное давление пара этилбензола p_1/p_1°	$\Delta\overline{Z}_{1уд}$ кал/г этилбензола	$\Delta\overline{H}_{1уд}$ кал/г этилбензола	$T\Delta\overline{S}_{1уд}$ кал/г этилбензола
0,95	0,05	0,236	−8,1	−5,4	+2,7
0,93	0,075	0,255	−7,6	−5,4	+2,2
0,91	0,099	0,2675	−7,4	−5,4	+2,0
0,90	0,11	0,272	−7,3	−5,4	+1,9
0,87	0,149	0,2825	−7,1	−4,2	+2,9
0,85	0,176	0,288	−7,0	−2,8	+4,2
0,82	0,22	0,295	−6,8	−0,6	+6,2
0,81	0,235	0,297	−6,8	−0,1	+6,7
0,80	0,25	0,299	−6,7	0	+6,7
0,78	0,282	0,301	−6,7	0	+6,7
0,75	0,333	0,304	−6,7	0	+6,7
		$M = 784$			
0,999	0,001	0,0975	−13,0	0	+13,0
0,998	0,002	0,115	−12,1	0	+12,1
0,997	0,003	0,1275	−11,5	0	+11,5
0,996	0,004	0,134	−11,2	0	+11,2
0,995	0,005	0,14	−11,0	0	+11,0
0,99	0,01	0,161	−10,2	0	+10,2
0,98	0,02	0,186	−9,4	0	+9,4
0,97	0,031	0,207	−8,8	0	+8,8
0,96	0,042	0,222	−8,4	0	+8,4
0,95	0,05	0,23	−8,2	0	+8,2
0,93	0,075	0,249	−7,8	0	+7,8
0,91	0,099	0,2625	−7,5	0	+7,5
0,90	0,11	0,265	−7,4	0	+7,4
0,87	0,149	0,277	−7,2	0	+7,2
0,86	0,163	0,28	−7,1	0	+7,1
0,85	0,176	0,282	−7,1	0	+7,1
0,82	0,22	0,286	−7,0	0	+7,0
0,81	0,235	0,287	−7,0	0	+7,0
0,80	0,25	0,289	−6,9	0	+6,9
0,78	0,282	0,292	−6,9	0	+6,9
0,75	0,333	0,295	−6,8	0	+6,8

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, M_1 — молекулярный вес этилбензола.

Значение $\Delta\overline{H}_1$ для тех же концентраций растворов вычислялись нами методом отрезков по кривым зависимости интегральной теплоты растворения, отнесенной к грамму раствора, от весовой доли полимера ω_2 [6]. Изменение энтропии $T\Delta\overline{S}_1$ вычислялось по разности между $\Delta\overline{Z}_1$ и $\Delta\overline{H}_1$. Все указанные величины сведены в табл. 2.

Рис. 2 представляет зависимость парциальной удельной энтропии смешения этилбензола от весовой доли полимера в растворе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указывалось выше, изотермы сорбции исследованных нами образцов полистирола свидетельствуют о том, что высокомолекулярный полистирол обладает способностью поглощения значительного количества этилбензола при малых относительных давлениях его паров. В этих же условиях низкомолекулярный полистирол не поглощает этилбензола. Эти результаты хорошо согласуются с данными работы [2] и доказывают

то низкомолекулярный полистирол имеет значительно более плотную олекулярную упаковку, чем высокомолекулярный.

Измерения тепловых эффектов смешения подтверждают вывод, сде-анный нами из сорбционных данных: более рыхлая упаковка означает аличие бо́льших расстояний между цепями; следовательно, энергия взаи-одействия между ними невелика. Поэтому высокомолекулярные полисти-олы растворяются с бо́льшими положительными тепловыми эффектами, ем низкомолекулярные.

В начальной стадии сорбции неплотно упакованный высокополимер пред-тавляет собой как бы пористый адсорбент, а, как известно, при адсорбции нтропия сорбируемого вещества уменьшается. Уменьшение энтропии роисходит до того момента, пока не заполнится растворителем имеющая-я микропористость полимера. Этот момент соответствует наибольшему трицательному значению энтропии смешения (рис. 2). При дальнейшем оглощении растворителя, в противоположность истинной адсорбции, еперь происходит обмен местами между молекулами полимера и раство-ителя; при этом термодинамическая вероятность раствора возрастает, , следовательно, растет энтропия растворителя в смеси. Поэтому отри-ательная величина энтропии смешения делается все меньше и, наконец, ереходит в область положительных значений.

Таким образом для высокомолекулярных жестких полимеров с неплот-ой упаковкой макромолекул, на кривой зависимости энтропии смеше-ия растворителя ($\Delta\bar{S}_1$) от состава смеси наблюдается характерная петля, ежащая в отрицательной области значений энтропии смешения [6]. о мере уменьшения молекулярного веса значение минимума энтропии ередвигается в сторону меньших отрицательных величин, что связано, ероятно, с менее рыхлой упаковкой. При растворении полимера с моле-улярным весом, равным 18 000, вся кривая изменений энтропии лежит области положительных значений. Однако и здесь наблюдается неболь-ой минимум. И, наконец, для полистирола с молекулярным весом около 000 изменения энтропии носят характер, наблюдаемый при смешении изкомолекулярных соединений. Этот полимер растворяется в этилбен-оле с нулевым тепловым эффектом, что свидетельствует о плотности упа-овки его молекул, сходной с молекулярной упаковкой обычной жидкости.

Мы полагаем, что наличие минимума на кривых зависимости $\Delta\bar{S}_1 = f(\omega_2)$ является характерным для жестких полимеров с неплотно упа-ованными цепями. Величина этого минимума наряду с тепловыми эффек-ами и сорбционными данными может служить оценкой плотности упаковки естких цепных молекул.

Повидимому, наблюденные нами закономерности можно считать об-щими для всех жестких полимеров, а именно, с увеличением молеку-ярного веса плотность упаковки жестких цепей полимера уменьшается.

ВЫВОДЫ

1. Получены изотермы сорбции этилбензола образцами полистирола азличных молекулярных весов в широком их диапазоне.
2. Определены интегральные теплоты смешения указанных образцов олистирола с этилбензолом и рассчитаны дифференциальные теплоты мешения.
3. На основании экспериментальных данных вычислены величины из-енения парциальной удельной энтропии смешения этилбензола.
4 Зависимость $\Delta\bar{S}_1 = f(\omega_2)$ дает кривые с минимумом, величина которого тем меньше, чем меньше молекулярный вес.
5. Величина этого минимума наряду с тепловыми эффектами и сорб-ционными данными может служить оценкой плотности упаковки жестких цепных молекул.

6. Проведенное нами термодинамическое исследование растворов п[...]листирола в этилбензоле показывает, что низкомолекулярные стек[...] обладают более плотной упаковкой, чем высокомолекулярные.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва
Уральский государственный университет
Свердловск

Поступила
24.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Клименков, В. А. Каргин и А. И. Китайгородски[...] Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН ССС[...] 1952, стр. 231.
2. Х. У. Усманов и В. А. Каргин, Химия и физико-химия высокомолек[...]лярных соединений. Изд-во АН СССР, 1952, стр. 169.
3. А. А. Тагер, Р. В. Кривокорытова и П. М. Ходоров, ДАН, 10[...] 741, 1955.
4. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Коллоидн. журн., 14, 367, 1952.
5. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Коллоидн. журн., 10, 455, 1948.
6. А. А. Тагер и Ж. Домбек. Коллоидн. журн., 15, 69, 1953.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В. А. Каргин и Т. В. Гатовская

Сорбционная способность аморфных полимеров в стеклообразном состоянии зависит от плотности упаковки цепных молекул. Это было показано на примере сорбции паров воды целлюлозными материалами, обработанными различными способами [1]. Уменьшение сорбционной способности наблюдалось также в случае полистирола, где падение молекулярного веса приводило к уплотнению полимера [2]. В связи с этим интересно было выяснить, подчиняются ли сорбционные свойства кристаллических полимеров той же закономерности, которая была установлена для аморфных полимеров. Кроме того, исследование сорбционной способности кристаллических полимеров представляет самостоятельный интерес еще и потому, что дает косвенную возможность судить о характере кристалличности этого класса соединений.

При исследовании кристаллических полимеров и тех отличий, которые существуют между ними и низкомолекулярными кристаллическими веществами, существенно сравнить поведение низко- и высокомолекулярных членов полимергомологического ряда. В этом случае наблюденное различие будет связано только с влиянием молекулярного веса на строение образующихся кристаллов. Поэтому задачей данной работы являлось изучение влияния молекулярного веса на сорбционную способность кристаллического полимера и сравнение последней с сорбционной способностью низкомолекулярного кристаллического соединения.

ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектом исследования служил полиамид, построенный следующим образом:

$$—CO—(CH_2)_5—NH—CO—(CH_2)_5—NH—.$$

Были получены изотермы сорбции муравьиной кислоты нефракционированной капроновой смолой, ее фракциями с молекулярным весом 6000 и 4000 и димером ε-капролактама*. (Использование для этой цели мономера было невозможно, так как по условиям опыта это соединение возгонялось на более холодных поверхностях прибора.) Измерения проводились в условиях высокого вакуума при 25° С при помощи пружинных весов большой чувствительности (1 мг/мм) [3]. Результаты опытов представлены в виде изотерм сорбции на рис. 1. На оси абсцисс нанесены относительные давления пара муравьиной кислоты (p_1/p_1^0), на оси ординат — количества кислоты, сорбированные 1 г полимера (x/m).

Экспериментальные данные показывают, что изотермы сорбции на полимерах сильно отличаются от изотермы для димера, которая представляет собой типичную кривую растворения низкомолекулярного кристаллического вещества. До 0,65 относительного давления пара муравьиной кислоты сорбция почти отсутствует. Резкое повышение сорбции и рас-

* В дальнейшем мы будем называть капроновую смолу — полимер № 1, фракции с $M = 6000$ и $M = 4000$ — полимер № 2 и полимер № 3, соответственно, димер ε-капролактама — димер.

творение димера наступают тогда, когда упругость пара растворител достигает значений упругости пара над насыщенным раствором.

Кривые сорбции растворителя кристаллическими полимерами имею вид обычных изотерм сорбции аморфных полимеров. В данном случа изотермы сорбции носят S-образный ха рактер, что, повидимому, связано с нали чием неплотности молекулярной упаковки характерной для аморфных высокополи меров с жесткими цепями.

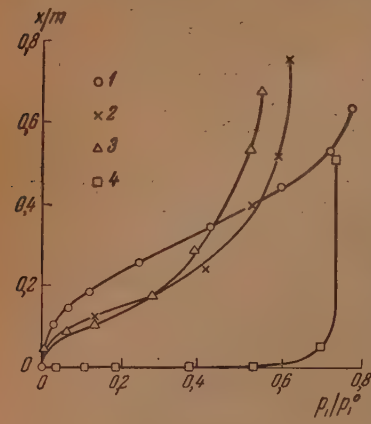


Рис. 1. Сорбция муравьиной кислоты капроном. *1* — полимер № 1; *2* — полимер № 2; *3* — полимер № 3; *4*—димер

Такое резкое различие изотерм сорбци растворителя димером и полимерным образцами может быть связано только разным характером кристалличности.

Известно, что низкомолекулярные сое динения дают правильные объемные кри сталлы. В полимерах же, вследствие боль шой длины цепных молекул, мала вероят ность построения правильных объемны образований, т. е. следует принять, чт кристаллические полимеры должны обла дать некоторой, большей или меньшей неупорядоченностью. Если бы неупорядо ченность кристаллических полимеров был невелика, то изотермы сорбции раство рителя полимером мало отличались бы о изотермы сорбции на димере. Однако эк спериментальные результаты свидетельствуют об обратном. Следовательно кристаллическим полиамидам следует приписать значительную неупоря доченность, что хорошо согласуется с данными структурного анализа [4].

Наличие различных по своему химическому характеру групп, пептидных и углеводородных, позволяет предположить, что структура полиамида не может быть плотной. Если это предположение правильно, то уже при самых малых значениях относительного давления пара молекулы муравьиной кислоты должны поглощаться полимером, как пористым адсорбентом. Такое явление действительно имеет место, как это видно из рис. 1.

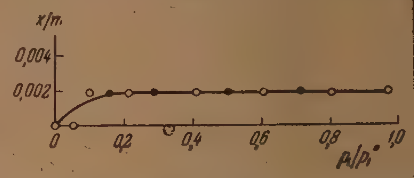


Рис. 2. Сорбция н. пентана капроном. ○ — изотерма сорбции; ● — изотерма десорбции

Интересно отметить, что сорбция н. пентана капроновой смолой дает кривую, которая показывает, что сорбция этого вещества (не являющегося растворителем для капрона) происходит лишь при малых значениях относительного давления пара н. пентана, приблизительно до 0,1 (рис. 2). Дальнейшее повышение относительного давления пара не вызывает поглощения н. пентана. Это означает, что происходит лишь заполнение микропустот в полимере, после чего процесс сорбции прекращается. Этот факт также подтверждает высказанное выше предположение о неплотной упаковке кристаллического полиамидного материала.

Далее, приведенные на рис. 1 кривые указывают на то, что изотермы сорбции трех образцов полимера различных молекулярных весов имеют одинаковый характер и различаются только количественно в зависимости от молекулярного веса: чем меньше молекулярный вес материала, тем ниже проходит изотерма сорбции, так как по мере уменьшения длины цепей полимер делается более плотным, и сорбционная способность его падает. Эти данные аналогичны результатам, полученным при изучении зависимости сорбционных свойств полистирола от молекулярного веса [2].

Таким образом можно утверждать, что сорбционные свойства кристаллических полимеров, как и жестких аморфных полимеров, определяются, в основном, плотностью упаковки цепей, которая растет с уменьшением молекулярного веса полимера.

ВЫВОДЫ

1. Получены изотермы сорбции муравьиной кислоты нефракционированной капроновой смолой, ее фракциями и димером ε-капролактама.

2. Изотермы сорбции полимерных образцов резко отличаются от изотермы для димера. Это свидетельствует о том, что кристаллические полиамиды обладают значительной неупорядоченностью.

3. Сорбционные свойства кристаллических полимеров в основном определяются плотностью упаковки цепей. Поэтому понижение молекулярного веса, приводящее к уплотнению материала, снижает его сорбционную способность.

Объекты исследования были любезно предоставлены нам А. А. Стрельцовой, за что мы выражаем ей искреннюю благодарность.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
24.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. У. Усманов и В. А. Каргин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 169.
2. Т. В. Гатовская, В. А. Каргин и А. А. Тагер, Журн. физ. химии, **29**, 883, 1955.
3. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Коллоидн. журн., **10**, 455, 1948.
4. В. А. Каргин и Г. С. Маркова, Журн. физ. химии, **27**, 1236, 1953.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ НА СКОРОСТЬ ИОННЫХ И АТОМНЫХ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

II. ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ РАДИКАЛА И ВВЕДЕНИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА СКОРОСТЬ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ГАЛОИДАЛКИЛА С ИОНАМИ ГАЛОИДА

М. Б. Нейман, В. Б. Миллер и Ю. М. Шаповалов

В предыдущей работе [1] мы исследовали влияние удлинения цепи радикала R на скорость изотопного обмена $RX + X^{*-}$. При этом было показано, что замена радикалом атома водорода в молекуле CH_3X, где X — атом брома или иода, приводит к резкому повышению энергии активации и замедлению реакции изотопного обмена. Удлинение углеродной цепи радикала R сравнительно мало сказывается на скорости реакции изотопного обмена. Мы предположили, что в случае реакций изотопного обмена, идущих по ионно-молекулярному механизму и сопровождающихся инверсией конфигурации, энергия активации в основном определяется барьером, который нужно преодолеть атому углерода при прохождении между тремя заместителями. Повидимому, этот барьер имеет минимальную высоту в том случае, когда углерод проходит через грань тетраэдра, в вершинах которой расположены три атома водорода. В случае замены одного из этих атомов метильным или более сложным радикалом энергетический барьер повышается. Можно было думать, что замещение двух атомов водорода метильными или более сложными радикалами поведет к дальнейшему возрастанию энергии активации изотопного обмена. Для проверки правильности этого предположения мы исследовали в настоящей работе кинетику изотопного обмена изопропилбромида и изопропилиодида с ионами соответствующих галоидов в растворе 90% этилового спирта. Представляло также интерес выяснить влияние на скорость изотопного обмена $\pi - \sigma$ сопряжения. Для выяснения этого вопроса мы изучили кинетику изотопного обмена аллилбромида с ионами брома. Краткие сообщения об основных результатах части экспериментов были опубликованы [2,3].

Аппаратура, применявшаяся нами, а также методика разделения компонентов, определения их активности и расчеты констант не отличались от описанных в предыдущей работе [1]. Применявшиеся для исследования вещества после очистки характеризовались приведенными в табл. 1 температурами кипения и показателями преломления.

Таблица 1

Константы применявшихся веществ

RX	Температура кипения (760 мм)		n_D^{20}	
	Наши данные	Литерат. данные	Наши данные	Литерат. данные
$CH_3CHBrCH_3$	70,8	70,9 [4]	1,434	1,434 [4]
CH_3CHJCH_3	102	102,4 [5]	1,504	1,505 [5]
$CH_2=CHCH_2Br$	71	71,3 [6]	1,465	1,466 [6]

Константы скорости реакции во всех случаях расчитывались по формуле:

$$k_3 = -\frac{2,3}{(a+b)ft} \lg\left[1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]. \quad (1)$$

Здесь a и b — концентрации галоидалкила и галоидной соли; f — коэффициент активности; t — время; c — радиоактивность «свидетеля»; x — радиоактивность галоидалкила.

Обмен изопропилбромида с бромистым натрием в 90% этаноле мы изучали при четырех температурах в интервале от 90 до 120°С. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетика изотопного обмена бромом между $CH_3CHBrCH_3$ и $NaBr^*$; $a = b = 0,1$ моль/л

t, °С	Время в часах	Активность в имп./мин.		$\frac{x}{c}$	Вес определения	$k \cdot 10^5$ л·моль$^{-1}$. сек.$^{-1}$	
		x	c			k_3	$\overline{k_3}$
	1	59	853	0,069	0,32	28,6	27
80	4	200	853	0,234	0,82	21,0	(7,8%)
	6	231	853	0,270	0,89	24,0	
	0,5	69	600	0,115	0,41	104	
100	1,0	125	600	0,208	0,71	109	107
	3,0	240	600	0,4	0,47	107	(3%)
	0,25	150	1180	0,127	0,45	240	
110	0,5	300	1180	0,254	0,84	270	247
	1	404	1180	0,34	1,00	234	(3.5%)
	2	537	1180	0,455	0,7	243	
	0,25	153	831	0,184	0,6	370	390
120	0,55	351	831	0,432	0,23	400	(4%)

Отношение x/c, приведенное в табл. 2, стремится со временем к 0,5. Средние значения констант обмена $\bar{k}$ вычислены с учетом весов измерений. В скобках приведены значения средних квадратичных ошибок в относительных процентах.

Для определения энергии активации мы изобразили результаты наших опытов в координатах $\lg k_3$ и $\frac{1}{T}$, как показано на рис. 1. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, по наклону которой мы и определили значение $E = 19\,000$ кал/моль. Кроме того, методом наименьших квадратов мы нашли значения предэкспоненциального множителя и энергии активации, входящих в выражение для константы

Таблица 3

Кинетика изотопного обмена иодом между CH_3CHJCH_3 и Na^*J; $a = b = 0,1$ моль/л; $c = 670$ имп./мин.

t °С	Время в часах	$x \frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	$\frac{x}{c}$	Вес определ.	$k \cdot 10^{-5}$ л·моль$^{-1}$. сек.$^{-1}$	
					k_3	$\overline{k_3}$
40	4	34	0,05	0,2	5,3	5,5
	11	94	0,14	0,52	5,6	
60	3,1	180	0,27	0,88	49,7	50,3
	4,4	227	0,34	1,0	50,9	
80	1,07	228	0,34	1,0	210	208
	1,50	257	0,38	0,98	206	
	3,0	328	0,48	0,43	207	

скорости изотопного обмена. Из наших измерений получается следующее наиболее вероятное выражение для константы скорости изотопного обмена $CH_3CHBrCH_3 + Br^*$:

$$k = 1{,}6 \cdot 10^8 \, e^{-19000/RT}. \qquad (2)$$

Квадратичная ошибка определения энергии активации $\sigma_E = 125$ кал/моль. Квадратичная ошибка определения $\lg pz$ (pz — предэкспоненциальный множитель) $\sigma_{\lg pz} = 0{,}33$.

Реакцию изотопного обмена изопропилиодида с иодидом натрия в растворе 90% этанола мы изучали при температурах 40, 60 и 80°С. Результаты наших опытов приведены в табл. 3.

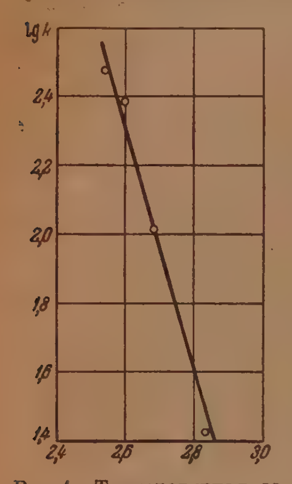


Рис. 1. Температурная зависимость константы скорости изотопного обмена $CH_3CHBrCH_3$ и $NaBr^*$ в координатах $\lg k$ и $10^3/T$

Обработка данных, приведенных в таблице, производилась по описанному выше способу.

На рис. 2 изображены данные опытов в координатах $-\lg\left[1-\left(1+\frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]$ и t. По наклону прямых вычислялись значения констант скорости изотопного обмена. Эти значения констант практически совпадают со значениями $\bar{k}_3$ (крайний столбец табл. 3), которые вычислялись с учетом весов отдельных определений.

Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в системе координат, $\lg k_3$ и $\frac{1}{T}$, по наклону которой мы и определили значение $E = 20\,000$ кал/моль. Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации, входящих в выражение для константы скорости изотопного обмена, найденные нами методом наименьших квадратов, дают следующее наиболее вероятное выражение для константы скорости изотопного обмена $(CH_3)_2CHJ + J^*$:

$$k = 6 \cdot 10^9 \, e^{-20000/RT}. \qquad (3)$$

Квадратичная ошибка в определении энергии активации $\sigma_E = 231$ кал/моль. Квадратичная ошибка определения $\lg pz$, $\sigma_{\lg pz} = 0{,}69$.

Для выяснения влияния двойной связи на скорость изотопного обмена мы исследовали кинетику реакции бромистого аллила с ионами брома

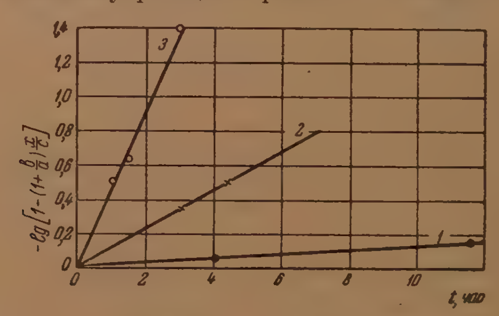


Рис. 2. Скорость изотопного обмена CH_3CHJCH_3 и NaJ^* при: 1—40°; 2—60°; 3—80° в координатах $-\lg\left[1-\left(1+\frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]$ и t

в растворе 90% этилового спирта в области температур от 10 до 61°С. Методика проведения опыта отличалась от описанной в предыдущей

работе [1] только тем, что реакция проводилась в атмосфере азота, так как в присутствии кислорода бромистый аллил быстро окисляется. Результаты наших опытов приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, x/c закономерно возрастает со временем. Для данных, полученных при 10, 40 и 60°, эта величина стремится к предельному значению 0,5. В случае измерений при 20° равновесному распределению Br^{82} отвечает значение $x/c = 0{,}37$, так как в этом опыте $a = 0{,}1$ моль/л и $b = 0{,}17$ моль/л..

Таблица 4

Кинетика изотопного обмена бромом между $CH_2{=}CHCH_2Br + NaBr^*$; $a = b = 0{,}1$ моль/л

t, °C	Время в минутах	Активность в имп./мин.		$\frac{x}{c}$	Вес определения	$k \cdot 10^6$ л·моль$^{-1}$. сек.$^{-1}$	
		x	c			k_3	$\overline{k_3}$
10	7	5	2080	0,0024	0,01	8,4	
	25	14	2080	0,00673	0,02	4,7	8,9
	75	34	2080	0,0163	0,03	5,6	(10%)
	150	140	2080	0,067	0,22	11,0	
	261	186	2080	0,089	0,37	9,1	
	376	228	2080	0,11	0,40	7,8	
20	10	2	93	0,011	0,03	26	
	30	4	93	0,043	0,13	36	34
	60	9	93	0,1	0,38	40	(7%)
	120	13	93	0,14	0,5	31	
	240	25	93	0,27	0,84	37	
40	5	48	900	0,054	0,21	276	
	25	173	900	0,19	0,68	186	
	125	320	900	0,356	0,99	210	183
	205	327	900	0,36	0,99	169	(11%)
	265	332	900	0,37	0,98	177	
61	16	122	370	0,33	1	800	
	90	184	370	0,497	0,18	680	780 (5%)

Данные, полученные в этой серии опытов, также хорошо удовлетворяют уравнению (1). Через экспериментальные точки в пределах погрешности опытов можно провести прямые, в координатах $-\lg\left[1-\left(1+\frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]$ и t, проходящие через начало координат. По наклону этих прямых были вычислены константы скорости изотопного обмена аллилбромида с ионами брома. Эти константы практически совпадали со средними значениями константы $\overline{k}_3$, приведенными в последнем столбце табл. 4, которые были вычислены с учетом весов измерений. Энергию активации реакции мы определили равной 16 000 кал/моль.

По найденным значениям констант мы вычислили методом наименьших квадратов значения предэкспоненциального множителя и энергию активации, входящих в выражение константы скорости изотопного обмена.

Из наших измерений получается следующее наиболее вероятное выражение для константы скорости изотопного обмена $CH_2 = CHCH_2Br + Br^{*-}$:

$$k = 2{,}8 \cdot 10^8\, e^{-16000/RT}. \quad (4)$$

Квадратичная ошибка в определениях энергии активации $\sigma_E = 123$ кал/моль и $\lg pz$, $\sigma_{\lg pz} = 0{,}4$.

Проделанные нами опыты позволяют выяснить вопрос о влиянии замены водорода в CH_3X метильными радикалами на скорость изотопного обмена с ионами галоида. Результаты наших опытов, описанных в настоящей, а также в предыдущей работах [1], посвященных изучению кине-

Таблица 5

Изменение скорости изотопного обмена при замене атома водорода метильными радикалами

RBr	k, л·моль$^{-1}$·сек.$^{-1}$	$k_{100}\cdot10^6$ л·моль$^{-1}$·сек.$^{-1}$
CH_3Br	$10^9 e^{-17000/RT}$	5430
$CH_2(CH_3)Br$	$2\cdot10^8 e^{-18000/RT}$	549
$CH(CH_3)_2Br$	$2\cdot10^8 e^{-19000/RT}$	11.5

тики изотопного обмена CH_3Br, C_2H_5Br и $(CH_3)_2CHBr$ с ионами Br^-, сопоставлены в табл. 5.

Как видно из таблицы, замена водорода метильными радикалами приводит к резкому уменьшению константы скорости реакции и к повышению энергии активации.

Опыты по изотопному обмену CH_3J, C_2H_5J и $(CH_3)_2CHJ$ с ионами иода, описанные в настоящей и предыдущих работах [1,7], позволяют сделать аналогичное заключение и для ряда алкилиодидов, как видно из табл. 6.

Таблица 6

Влияние замены атомов водорода в молекуле CH_3J метильными радикалами на скорость изотопного обмена с ионами иода

RJ	k, л·моль$^{-1}$·сек.$^{-1}$	$k_{100}\cdot10^6$ л·моль$^{-1}$·сек.$^{-1}$
CH_3J	$10^9 e^{-15400/RT}$	120 000
$CH_2(CH_3)J$	$2,4\cdot10^{10} e^{-19000/RT}$	17 500
$CH(CH_3)_2J$	$6\cdot10^9 e^{-20000/RT}$	1 000

Замена водорода метильными радикалами замедляет изотопный обмен более чем в 100 раз и повышает энергию активации на 3—4,5 ккал.

Таким образом наши опыты показали правильность предположения о том, что в случае ионно-молекулярных реакций, связанных с инверсией конфигурации, скорость процесса в основном определяется энергетическим барьером, который необходимо преодолеть атому углерода при прохождении через грань тетраэдра между тремя заместителями.

Результаты наших опытов по исследованию скорости изотопного обмена C_3H_7Br и C_3H_5Br с ионами брома сопоставлены в табл. 7.

Таблица 7

Влияние двойной связи на скорость изотопного обмена

RBr	k, л·моль$^{-1}$·сек.$^{-1}$	$k_{100}\cdot10^6$ л·моль$^{-1}$·сек.$^{-1}$
$CH_3CH_2CH_2Br$	$3\cdot10^8 e^{-18400/RT}$	460
$CH_2{=}CHCH_2Br$	$2,8\cdot10^8 e^{-16000/RT}$	13 400

Как видно из таблицы, введение двойной связи в $\alpha\beta$-положении приводит к резкому снижению энергии активации и возрастанию скорости

отопного обмена. Возможно, что реакция изотопного обмена в случае лилбромида идет без инверсии конфигурации по схеме:

$$Br^{*-} + CH_2 = CHCH_2Br \rightarrow$$
$$\rightarrow Br^{*}CH_2CH = CH_2 + Br^{-}.$$

я решения вопроса о действительм механизме этой реакции необхомо поставить специальные экспериенты.

Зависимость констант скорости отопного обмена пропилгалогенидов изопропилгалогенидов от темперары представлена на рис. 3. Как дно из этого рисунка, изомеризая радикала приводит к падению орости изотопного обмена. Полученные нами данные относятся к опытам, оведенным в 90% этаноле в качее растворителя. В литературе еются данные по изотопному обмеизопропилбромида с ионами брома ацетоновом растворе [8], а также нные по скоростям изотопного мена изопропилиодида с ионами да в спиртовом растворе [9,10]. йденные в этих работах значения ергий активации на 3—4 ккал евышают найденные нами величины. Весьма вероятно, что эти расхожния объясняются применением различных растворителей.

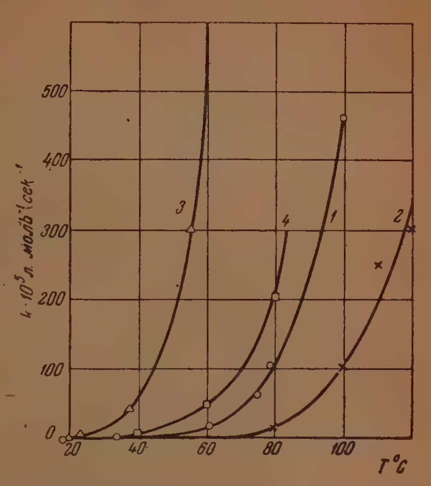


Рис. 3. Зависимость константы скорости изотопного обмена: *1* — пропилбромида; *2*—изопропилбромида; *3* — пропилиодида; *4* — изопропилиодида с ионами галоида от температуры

ВЫВОДЫ

1. На примере бромо- и иодозамещенных углеводородов показано, что омеризация алкильного радикала повышает энергию активации и задляет скорость ионной реакции изотопного обмена галоидов.

2. На примере бромистого аллила показано, что двойная связь β-положении к галоиду ускоряет ионный изотопный обмен.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
24. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, В. Б. Миллер, Журн. физ. химии, 28, 1243, 1954.
М. Б. Нейман и Ю. М. Шаповалов, ДАН, 77, 423, 1951.
М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов и Ю. М. Шаповалов, ДАН, 92, 611, 1953.
J. Timmermanns, F. Martin, Journ. chim. phys., 25, 411, 1928.
J. Timmermanns, V. Delcourt, Journ. chim. phys. 31, 85, 1934.
M. S. Kharasch, F. K. Mayp, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 2418, 1933.
М. Б. Нейман и Р. В. Проценко, ДАН, 71, 317, 1950.
G. Elliott, S. Sugden, Journ. Chem. Soc., 1939,1836.
H. A. McKay, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 702, 1943.
H. Seelig, D. Hull, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 940, 1942.

КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА НА ГЛАДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА

А. Н. Герасенкова, М. Т. Русов и О. А. Стрельцов

Проблеме аммиачного катализа посвящено большое число исследований; тем не менее ряд вопросов кинетики и механизма процесса синтеза и разложения аммиака остается невыясненным. Одной из причин этого является то, что долгое время при изучении кинетики разложения и синтеза аммиака не учитывалось искажающее влияние процессов переноса вещества и тепла на скорость этих реакций. Более того, благодаря данным работы [1] считалось, что скорость реакции синтеза аммиака на технических железных катализаторах в условиях, близких к промышленным, не тормозится диффузионными процессами.

Наиболее совершенная теория аммиачного катализа, развитая М. И. Темкиным и сотрудниками [2—5], также не учитывает возможного влияния на кинетику реакции процессов переноса. Поэтому при проверке ее на имеющемся опытном материале оказалось, что наряду с данными, удовлетворительно укладывающимися в уравнение М. И. Темкина и В. М. Пыжова [2]:

$$w = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p^3_{H_2}}{p^2_{NH_3}}\right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}}\right)^{1-\alpha}, \quad (1)$$

имеются опытные данные, которые не описываются этим кинетическим уравнением.

В последние годы в ряде работ [6—12] детально изучалась роль процессов переноса в аммиачном катализе. Однозначно показано, что скорость реакций синтеза и разложения аммиака на технических катализаторах зернения больше 1,0 мм и при температуре выше 400° С, значительно искажается процессами переноса вещества. Поэтому к опытным данным, полученным без учета роли процессов переноса в аммиачном катализе, следует подходить с осторожностью. Представление об истинной кинетике процесса синтеза аммиака можно получить, либо учитывая макрокинетические закономерности при количественной обработке опытных данных [12], либо изучая процесс в условиях, когда заведомо известно, что процессы диффузии не влияют на скорость химической реакции.

В работе сделана попытка получить данные об истинной кинетике в условиях, свободных от диффузионных искажений.

Изучение кинетики синтеза аммиака в условиях, свободных от диффузионного торможения, проводилось при атмосферном давлении в интервале температур от 380 до 500°С в проточно-циркуляционной системе, на установке, аналогичной описанной в работе [13].

При закрытом кране *А* (рис. 1) исследование можно было вести в той же установке проточным методом. Скорость циркуляции газа в цикле установки была не менее 180 л/час. При такой скорости циркуляции состав газовой смеси на входе и выходе из реактора практически не отличался.

Температура опыта измерялась тремя термопарами. Две из них расположены внутри реактора в центральном пирометрическом кармане, третья — снаружи, у внешней стенки сосуда. Точность измерения температуры ±0,5°С.

Газовая смесь на входе или на выходе из реактора анализировалась на содержание аммиака пропусканием ее через склянки с титрованным раствором серной кислоты.

Постоянство активности катализатора после проведения каждой серии опытов проверялось в условиях, принятых за стандартные: скорость потока газа 6,5 л/час, температура 500°С.

В качестве катализатора применялась тонкая (~0,1 мм) фольга из железа «Армко» промотированная окисью алюминия описанным нами способом [14]. Промотирование проводилось с целью увеличить каталитическую активность железа и добиться стабильности ее во времени. Катализатор в виде кружков (40 шт., поверхностью 580 см²) помещался в кварцевый реакционный сосуд, как показано на рис. 1. Длина пространства, в котором располагался катализатор, составляла 100 мм. Восстановление катализатора проводилось в проточно-циркуляционной системе стехиометрической азотоводородной смесью, при атмосферном давлении при определенном режиме повышения температуры от 300 до 500°C [15]. Активность катализатора росла с увеличением скорости отвода газов с катализатора при его восстановлении [15]. Изучение кинетики синтеза аммиака проводилось на катализаторе определенной активности, полученной восстановлением его при скорости вывода газовой смеси из цикла 15 л/час.

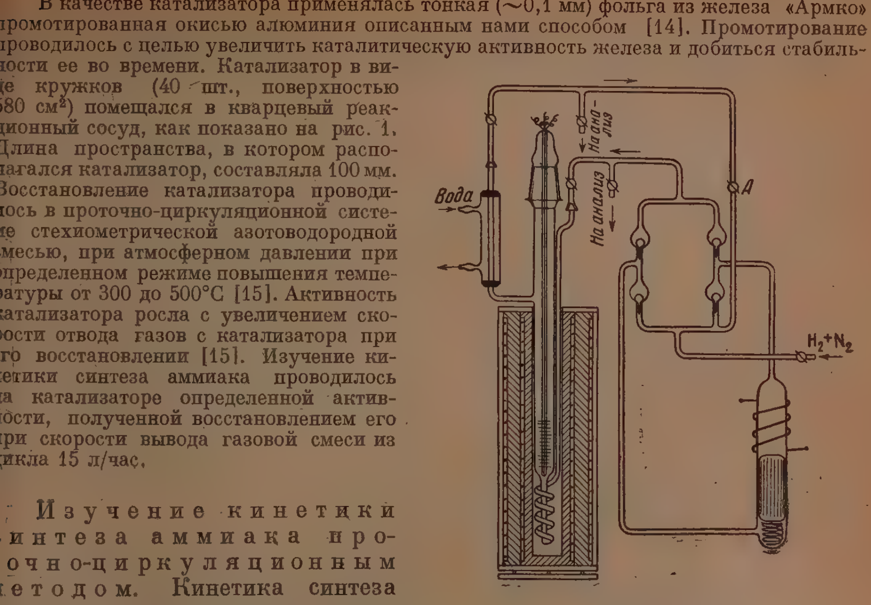


Рис. 1 Схема установки

Изучение кинетики синтеза аммиака проточно-циркуляционным методом. Кинетика синтеза аммиака изучалась в интервале температур от 400 до 500° C и скоростях потока газа на выходе из установки 3,5; 6,5; 13,0; 18,0; 22,0 л/час.

Полученные данные приведены на рис. 2. Опытные данные обрабатывались по уравнению М. И. Темкина и В. М. Пыжова [2, 13] применительно к проточно-циркуляционному методу:

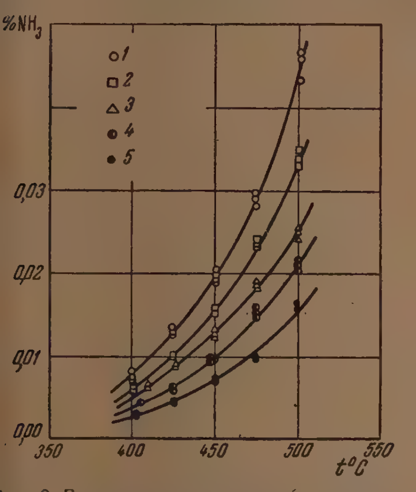


Рис. 2. Зависимость содержания аммиака от температуры опыта при различных скоростях потока газа. *1* — 3,5 л/час; *2* — 6,5 л/час; *3* — 13,0 л/час; *4* — 18,0 л/час; *5* — 22,0 л/час

$$k_2 = 0{,}75^{1,5} P^{1,5} u \left[\frac{x^2}{1 - x^2}\right], \qquad (2)$$

где P — общее давление, u — скорость потока газа в л/час, $x = z/z_p$, z — концентрация аммиака в газовой смеси в процентах, z_p — концентрация аммиака при равновесии.

Рассчитанные константы скорости реакции разложения аммиака (k_2) остаются практически постоянными при изменении скорости потока в шесть раз и соответствующем изменении концентрации аммиака в реакционной смеси (рис. 3). Все точки хорошо укладываются на одну прямую линию, что указывает на протекание процесса во всем исследованном интервале температур и скоростей потоков в одном кинетическом режиме. Проведение реакции в изотермических условиях на гладкой поверхности железной фольги при интенсивном перемешивании газовой смеси позволяет считать, что процесс протекал по внешне-кинетической области. Значение теплоты активации реакции разложения аммиака, рассчитанное из наклона прямой на рис. 3, оказалось равным

59 ± 1,0 ккал/моль, что согласуется с данными М. Т. Русова и Ц. В. Певзнер [10], изучавших реакцию разложения аммиака на гладкой железной и медной поверхностях. Для реакции синтеза аммиака это дает соответственно величину 37 ккал/моль.

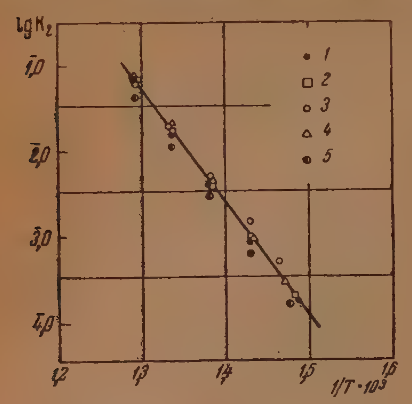


Рис. 3. Зависимость lg k_2 от обратной температуры при различных скоростях потока газа *1* — 3,5 л/час; *2* — 6,5 л/час; *3* — 13,0 л/час; *4* — 18,0 л/час; *5* — 22,0 л/час

Полученное нами значение теплоты активации разложения аммиака не согласуется с рассчитанным М. И. Темкиным и В. М. Пыжовым ($E_р$ = 46,5 ккал/моль) [2].

Мы считаем, что значение теплоты активации 40—45 ккал/моль, часто получаемое различными авторами на пористых железных катализаторах, занижено, так как при температурах выше 400° С кинетика реакций синтеза и разложения аммиака на таких катализаторах искажается процессами переноса [6—12], что ранее не учитывалось.

Теплота активации порядка 61 ккал/моль во внутреннекинетической области получается также при обработке данных, полученных при высоких давлениях [7,8].

Практически такое же значение теплоты активации реакции синтеза аммиака (36 ккал/моль) было вычислено из опытных данных, полученных методом диафрагм [12]. Расчет проводился по кинетическому уравнению выведенному авторами на базе уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжова, с учетом влияния явлений переноса в порах катализатора.

М. И. Темкин и В. М. Пыжов [2] при вычислении теплоты активации реакции разложения аммиака пользуются величиной теплоты активации адсорбции азота, равной 16,0 ккал/моль, взятой ими из работы [16]. Однако в работах [17, 18] были получены на аналогичных катализаторах более высокие значения теплоты активации адсорбции азота, меняющиеся от 17 до 37 ккал/моль. Если принять последние величины за более достоверные, теплота активации процесса разложения аммиака окажется порядка 60 ккал/моль.

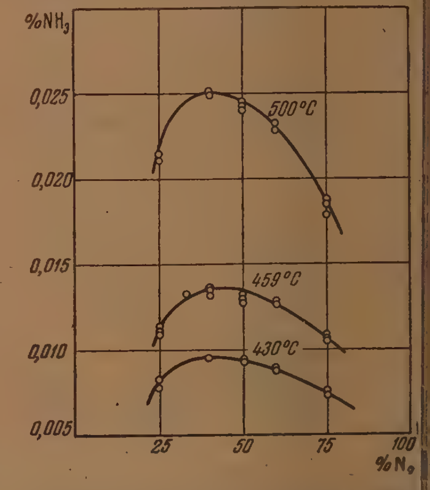


Рис. 4. Зависимость скорости реакции синтеза аммиака от соотношения концентраций азота и водорода в газовой смеси

Таким образом, полученные нами данные подтверждают теоретические предпосылки, положенные М. И. Темкиным и В. М. Пыжовым в основу вывода кинетического уравнения процесса синтеза аммиака. Однако за действительную теплоту активации реакции разложения аммиака следует считать величину порядка 60, а не 40—45 ккал/моль, как это принималось ранее.

Зависимость скорости реакции синтеза аммиака от соотношения концентраций азота и водорода в исходной смеси газов. Анализ уравнения М. И. Темкина и В. М. Пыжова показывает, что реакция синтеза аммиака вдали

от равновесия должна протекать с максимальной скоростью при отношении концентраций азота к водороду 2 : 3. Повышение скорости реакции синтеза аммиака при некотором избытке азота по отношению к стехиометрическому составу азото-водородной смеси было экспериментально установлено в работах [2, 19—21].

Нами изучалась зависимость скорости реакции от соотношения концентраций азота и водорода в исходной смеси газов, при скорости потока 5,5 л/час и температурах опыта 430, 459, 500° С. Содержание азота в азото-водородной смеси изменялось от 25 до 75%.

Как видно из рис. 4, в условиях испытаний наблюдается максимум превращения в аммиак азото-водородной смеси при ее составе 2 : 3, т. е. при содержании в смеси газов 40% азота. Скорость реакции увеличивается при этом соотношении, по сравнению со стехиометрическим составом смеси, примерно на 12%.

Значения констант скорости реакции рассчитывались по уравнению М. И. Темкина для проточно-циркуляционного метода исследования с учетом отклонения состава смеси газов от стехиометрического:

$$k_2 = 0{,}75^{1,5}\gamma^{1,5}P^{1,5}u\left[\frac{x^2}{1-x^2}\right], \qquad (3)$$

где

$$\gamma = p_{H_2}/0{,}75\,P.$$

Расчет по указанному уравнению для случая среднего заполнения азотом поверхности катализатора не дал удовлетворительного постоянства констант скорости реакции разложения аммиака; значение констант росло с увеличением концентрации азота в исходной смеси газов.

Значения констант скорости, вычисленные по уравнению М. И. Темкина для случая малого заполнения азотом поверхности катализатора ($\alpha = 0$), имеют тенденцию падать с увеличением концентрации азота. В нашем случае процесс синтеза протекал, повидимому, в условиях, когда величина α в уравнении М. И. Темкина была больше нуля и меньше 0,5. Действительно, при $\alpha = 0{,}35$ уравнение вида:

$$k_2' = 0{,}75^{1,95}\gamma^{1,95}u\left(\frac{z}{100}\right)^{-0,3}\left[\frac{x^2}{1-x^2}\right], \qquad (4)$$

достаточно точно описывает наши опытные данные. Константы скорости (k_2') остаются постоянными при всех соотношениях азото-водородной смеси. Величина теплоты активации разложения аммиака по данным этой серии опытов оказалась равной 54,0 ккал/моль.

Сравнительное изучение кинетики синтеза аммиака проточно-циркуляционным и проточным методом. Часто, в зависимости от метода исследования, получают разные кинетические закономерности. Так, например, при исследовании кинетики реакции разложения аммиака статическим методом получено значение теплоты активации 11,7 ккал/моль [22].

При изучении И. А. Хризманом этой же реакции на таком же дважды промотированном железном катализаторе в проточной системе теплота активации оказалась равной 39,7 ккал/моль [23]. Кинетические уравнения, описывающие процесс, в том и другом случае также оказались различными.

Наблюдаемые различия в значениях кинетических параметров следует искать не в изменении механизма реакции, чем это ранее часто пытались объяснять, а во влиянии процессов переноса на истинную кинетику реакции. Это влияние может сказываться по-разному при изучении данной реакции разными методами исследования.

Если процесс протекает в кинетическом режиме, т. е. в условиях, свободных от диффузионных искажений, значения констант скорости, порядков реакций и теплот активации должны оставаться постоянными, независимо от метода исследования.

Нами изучена кинетика синтеза аммиака на той же гладкой поверхности промотированного железа параллельно двумя методами: проточно-циркуляционным и проточным (динамическим). Опыты велись с азото-водородной смесью стехиометрического состава в интервале температур от 400 до 500° С. При каждой температуре определялась скорость реакции двумя методами, сначала при скорости потока газа 17,0 л/час, а затем при 5,5 л/час. При изучении процесса проточным методом выход аммиака оказался больше примерно на 25—30%. Объясняется это тем, что скорость реакции синтеза тормозится образующимся аммиаком. В проточно-циркуляционных условиях тормозящее влияние аммиака на скорость его образования должно сказываться сильнее, чем при исследовании реакции проточным методом. В первом случае весь слой катализатора находится в соприкосновении с газовой смесью, парциальное давление аммиака в которой отвечает тому или иному стационарному состоянию процесса. Во втором случае концентрация аммиака нарастает по слою катализатора, и лишь замыкающий слой его находится в соприкосновении с газовой смесью того же состава, что и анализируемая на выходе из системы. Стало быть, скорость реакции, а следовательно, и процент превращения азото-водородной смеси в аммиак будут меньше в условиях проточно-циркуляционной, чем проточной системы, что и наблюдается.

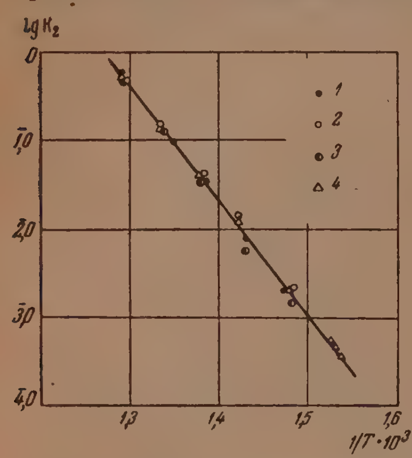


Рис. 5. Зависимость $\lg k$ от обратной температуры при исследовании реакции проточно-циркуляционным 1 — 17,0 л/час; 2 — 5,5 л/час. и проточным 3 — 17,0 л/час; 4 — 5,5 л/час методами

Расчет констант скорости разложения аммиака по данным его синтеза, полученным проточным методом исследования, производился по уравнению М. И. Темкина и В. М. Пыжова, проинтегрированному для случая среднего заполнения азотом поверхности катализатора при атмосферном давлении ($\alpha = 0,5$):

$$k = -\frac{1}{2} P^{0,5} u \lg (1 - x^2). \tag{5}$$

Вычисление констант скорости той же реакции по данным, полученным проточно-циркуляционным методом, велось по уравнению

$$k = P^{0,5} u \left[\frac{x^2}{1 - x^2}\right]. \tag{6}$$

Величина k пропорциональна k_2 [2, 13].

На рис. 5 приведена зависимость $\lg k$ от $1/T$. Несмотря на различные методы исследования, на разницу в величине скорости потока газа более чем в три раза, и концентрации аммиака в цикле более чем в два раза, значения величин k остаются практически постоянными для каждой температуры. Значение теплоты активации разложения аммиака, вычисленное из наклона этой прямой, равно 58,5 ккал/моль.

Таким образом, изучение скорости реакции образования аммиака, проведенное двумя методами, подтверждает теорию кинетики синтеза аммиа-

ка М. И. Темкина и В. М. Пыжова при протекании процесса в условиях, свободных от диффузионных искажений.

Авторы признательны проф. В. А. Ройтеру за ценные советы и постоянный интерес к работе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика синтеза аммиака на гладкой железной фольге, промотированной окисью алюминия в проточной и проточно-циркуляционной системах при атмосферном давлении в изотермических условиях, в интервале температур от 400 до 500° С и скоростей потока стехиометрической и обогащенной азотом смеси от 3,5 до 22 л/час.

2. В указанных условиях реакция образования аммиака протекает во внешнем кинетическом режиме с теплотой активации 32 ± 2 ккал/моль и достаточно полно описывается кинетическим уравнением М. И. Темкина и В. М. Пыжова.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского Киев

Поступила
25. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. Larson, a. R. S. Tour, Chem. a. Met. Eng., 26, 647, 1922.
2. М. И. Темкин и В. М. Пыжов, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939.
3. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.
4. М. И. Темкин и С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 21, 927, 1947.
5. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 24, 1312, 1950.
6. М. Т. Русов, О. А. Стрельцов и Ц. В. Поваpор, Сб. «Катализ», стр. 164, Изд-во АН УССР, Киев, 1950.
7. М. Т. Русов, О. А. Стрельцов и И. П. Сидоров, Сб. Труды ГИАП, вып. 1, стр. 84, Госхимиздат, 1953.
8. М. Т. Русов, И. П. Сидоров и О. А. Стрельцов, Сб. Труды ГИАП, вып. 2, стр. 80, Госхимиздат, 1953.
9. М. Т. Русов и Ц. В. Поваpор, Журн. физ. химии, 28, 1628, 1954.
10. М. Т. Русов и Ц. В. Поваpор, Журн. физ. химии, 28, 1765, 1954.
11. О. А. Стрельцов и М. Т. Русов, Укр. хим. журн., 20, 438, 1954.
12. В. А. Ройтер, Г. И. Корнейчук, Н. А. Стукановская и Ц. В. Поваpор, Журн. физ. химии, 28, 1638, 1955.
13. М. И. Темкин, С. Л. Киперман и Л. И. Лукьянова, ДАН, 74, 763, 1950.
14. А. Н. Герасенкова, М. Т. Русов и О. А. Стрельцов, ДАН, 96, 1015, 1954.
15. А. Н. Герасенкова, М. Т. Русов и О. А. Стрельцов, ДАН, 96, 1179, 1954.
16. P. H. Emmett a. S. Brunauer, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 35, 1934.
17. С. С. Гаухман и В. А. Ройтер, Журн. физ. химии, 11, 569, 1938.
18. С. С. Гаухман и В. А. Ройтер, Журн. физ. химии, 13, 593, 1939.
19. М. Т. Русов и В. А. Ройтер, Журн. физ. химии, 11, 390, 1938.
20. М. Т. Русов и Т. В. Заболоцкий, Бюллетень ГИА, февр. 1940.
21. Л. И. Козлов, К. Н. Иванов, Журн. хим. пром., 7, 1034, 1936.
22. І. А. Хрізман і К. Е. Аваліані, Вісті Інституту фізичної хімії АН УРСР, 5, 49, 1936.
23. И. А. Хризман, Журн. физ. химии, 7, 931, 1936.

АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ НОРМАЛЬНОГО БУТАНА НА СТЕКЛЕ И СИЛИКАГЕЛЯХ РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ

А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков

Измеряемые на опыте величины адсорбции и теплоты адсорбции дан- ного адсорбируемого вещества, помимо его природы, состояния, концент- рации и температуры, зависят не только от природы адсорбента, но и о ряда его структурных особенностей: строения его скелета, химическог строения и состояния его поверхности, величины поверхности и пористо сти. Важнейшей проблемой теории адсорбции является раздельное изу чение этих факторов. Первой задачей в этом направлении является пере ход от измеряемых на опыте относительных величин адсорбции и теплот адсорбции, рассчитанных на единицу веса или объема слоя адсорбента к величинам абсолютным, рассчитанным на единицу поверхност адсорбента определенной пористости. Такой переход позволяе точно сопоставить адсорбционные свойства адсорбентов разной или хи мически измененной природы, но одинаковой пористости, а для адсорбе тов одинаковой природы выяснить влияние сужения пор на адсорбцион ную способность и энергию адсорбции. При этом открывается возмож ность сопоставить адсорбционные свойства непористых кристаллически и стекловидных адсорбентов с активными пористыми адсорбентами и ка тализаторами.

Получение таких абсолютных величин совершенно необходимо дл развития теории адсорбционных взаимодействий, которая ограничивалас рассмотрением адсорбции на поверхности кристаллов, и вводит в сфер теоретической обработки интересные для практики случаи адсорбции н активных высокодисперсных и пористых адсорбентах и катализатора: Такое расширение объектов применения теории с единой точки зрени помимо преимущества объединения исследования адсорбентов, криста лических непористых и высокодисперсных пористых, имеет и то преим щество, что вводит в теорию возможность проследить за постепенным изм нением адсорбционного потенциала при сужении пор. На различны виды адсорбционных взаимодействий на физическую адсорбцию, вызы ваемую дисперсионными и электростатическими силами, на поверхнос ное комплексообразование, например на образование водородных св зей, и, наконец, на образование новых химических соединений адсорб та с поверхностью адсорбента, — сужение пор влияет по-разном Дисперсионные взаимодействия при этом должны усилиться, электр статические же в ряде случаев, благодаря противоположной поляр зации сближающимися стенками, должны уменьшиться, а водородн и химические связи, действующие лишь на коротких расстояниях, должны существенно измениться. Изучение всех этих эффектов, наря с возможностью непосредственно проследить за сферой действия адсор ционных сил, имеет весьма важное значение для теории адсорбционн взаимодействий и для установления преимущественного влияния то или иного вида этих взаимодействий.

Помимо этого очевидного значения для теории, получение абсолютн величин адсорбции и теплот адсорбции имеет и большое практическое зн

чение. Абсолютные величины адсорбции и теплоты адсорбции при данной химической природе и состоянии адсорбента и его поверхности и данных размерах пор можно использовать в качестве точных характеристик адсорбционных свойств различных адсорбируемых веществ. Определенные таким образом адсорбционные свойства можно будет поставить в ряд с такими свойствами, как растворимость, и собрать, наконец, эти свойства в справочные таблицы, которыми можно пользоваться для технических расчетов адсорбционных процессов и аппаратуры. До сих пор такой возможности не было, и каждый раз соответствующую задачу приходилось решать эмпирически на основе постановки новых, часто длительных опытов.

Впервые абсолютные изотермы и теплоты адсорбции были получены в нашей лаборатории в 1950 г. для кристаллических и пористых адсорбентов, скелет которых состоит из кремнезема — для кварца — и однороднопористых силикагелей с различными размерами пор [1,2]. Строение скелета этих адсорбентов и их поверхности изучено наиболее подробно [3—5]. Природа адсорбционных взаимодействий молекул паров с поверхностью силикагеля может быть различной. Эти взаимодействия могут претерпевать различные изменения при сужении пор. Метиловый спирт,например, может адсорбироваться не только дисперсионно и электростатически (ориентируясь в поле диполей гидроксилов поверхности), но и образуя водородные связи с гидроксилами поликремневых кислот или даже химически реагируя с последними, образуя поверхностные эфиры [6,7]. В случае малых по размерам полярных молекул воды дисперсионные силы слабы, адсорбционное взаимодействие сводится отчасти к электростатическому (ориентационному и индукционному) взаимодействию, а в основном к образованию водородных связей с гидроксилами поверхности силикагелей. Эти связи действуют лишь на вполне определенных коротких расстояниях. Поэтому в случае адсорбции воды не следует ожидать усиления адсорбционного потенциала при сужении пор. В случае же адсорбции больших молекул углеводородов такое усиление,наоборот, должно привести к резкому повышению адсорбции в тонких порах, что мы и наблюдали для гептана [1, 8, 9], изопентана [10] и бензола [11]. В случае азота, молекулы которого малы, это усиление оказалось небольшим [12]; метиловый спирт испытывает также лишь слабое усиление адсорбции в тонких порах благодаря наличию метильной группы [13].

Настоящая работа является одним из звеньев серии работ, предпринятых в нашей лаборатории с целью определения абсолютных адсорбционных свойств различных адсорбатов на адсорбентах различной природы и структуры. В ней рассматриваются абсолютные изотермы адсорбции паров бутана на непористом стекле и силикагелях и алюмосиликагелях с разной пористостью.

ИЗМЕРЕННЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ н. БУТАНА

Адсорбция паров бутана благодаря удобству работы с этим паром при 0°C простым объемным методом, а также благодаря стремлению найти простой и удобный способ определения величины удельной поверхности, не прибегая к низкотемпературной адсорбции паров азота, изучалась многократно на различных адсорбентах: стеклах, кремнеземе, силикагелях и алюмосиликатных катализаторах [14—27], фуллеровой земле [28], активных углях и сажах [17, 23, 25, 26, 29—31], металлах и их окислах [19, 23, 32, 33]. Однако работ, содержащих данные, пригодные для расчета абсолютных изотерм адсорбции н. бутана на адсорбентах определенной структуры, сравнительно немного.

В результате критического анализа работ по адсорбции паров бутана на силикатных адсорбентах мы воспользовались данными тех из них, которые содержат определенные сведения о величине удельной поверхности и о размерах пор кремнезема или содержат результаты измерений, позволяющие вычислить эти структурные характеристики. В таблице указаны сведения о природе и структуре шести адсорбентов, расположенных в порядке убывания размеров пор, а на рис. 1 приведены соответствующие опытные изотермы адсорбции паров нормального бутана, снятые при 0°C.

Первым членом этого ряда является непористый адсорбент — стеклянные шарики, полученные из стекла пирекс со средними размерами 3 μ.

Дэвис и Девитт [21] подробно исследовали на этих шариках изотерму адсорбции паров бутана при 0° С в интервале относительных давлений от $p/p_s = 5 \cdot 10^{-5}$ до $p/p_s = 0{,}98$. При этой температуре было получено 59 точек, причем много точек относится к области мономолекулярного заполнения. Кроме этого были сняты еще изотермы при —78 и —44°, что позволило оценить величины теплоты адсорбции при разных величинах адсорбции.

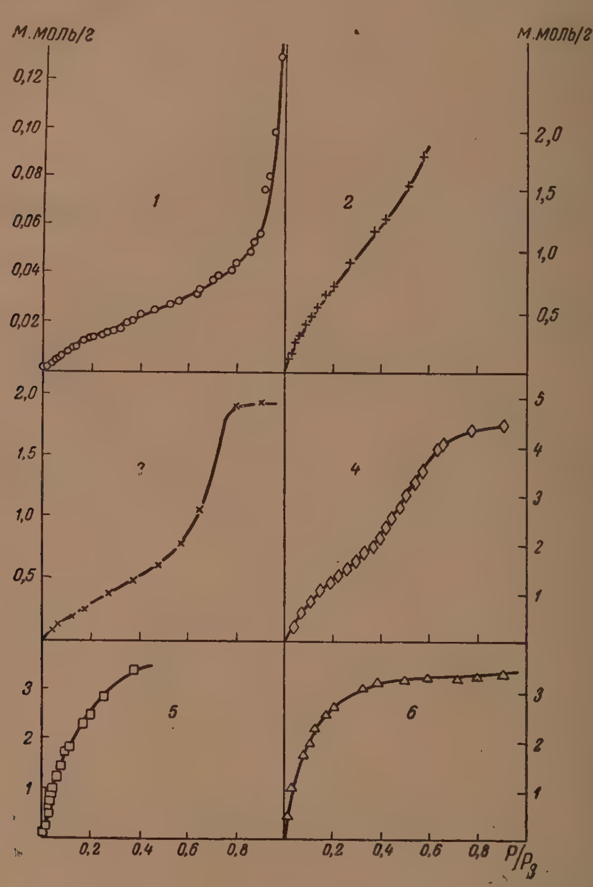


Рис. 1. Изотермы адсорбции н. бутана при 0° на серии адсорбентов: *1* — на стеклянных шариках пирекс: *2* — на высокодисперсном кварцевом стекле; *3* — на однородно-крупнопористом стекле; *4* — на алюмосиликатном катализаторе; *5* и *6* — на тонкопористых силикагелях

Величина удельной поверхности этих шариков была определена авторами по изотерме адсорбции паров азота и составляла 5,82 м²/г. Используя эту величину, мы вычислили абсолютную изотерму адсорбции паров бутана при 0° и зависимость теплоты адсорбции от заполнения поверхности. Эта абсолютная изотерма адсорбции на непористом стекле была нами положена в основу сопоставления абсолютных изотерм на кремнеземе и на различных ксерогелях.

Некоторые сведения об адсорбции паров бутана на непористом высокодисперсном кварцевом стекле, полученном при сжигании кремнийорганических соединений (кремнезем Линде), можно было почерпнуть из ра-

Структурные характеристики адсорбентов

Адсорбенты	Объем пор v_s, см³/г	Удельная поверхность s, м²/г	Диаметр пор d, Å
Стеклянные шарики пирекс	—	5,82	—
Высокодисперсное кварцевое стекло	—	300	—
Пористое стекло	0,18	121	55
Алюмосиликагель	0,43	550	32
Силикагель	$0{,}32_5$	(724)	(18)
»	$0{,}32_5$	(735)	(18)

ты Кармана и Раля [25], в которой изотерма приводится на рисунке ишь в координатах различных уравнений изотермы полимолекулярной дсорбции. Вычислив из этого рисунка изотерму в обычных координатах разделив величины адсорбции на удельную поверхность, определенную торами из изотермы адсорбции паров азота, мы получили абсолютную отерму адсорбции паров бутана на этом образце непористого кремнезема.

Для ксерогелей — силикагелей, пористых стекол и алюмосиликатных атализаторов (с низким содержанием Al_2O_3) изотермы адсорбции паров утана были исследованы менее подробно, чем на стеклянных шариках, обенно в мономолекулярной области.

Адсорбция паров н. бутана изучалась на ряде пористых стекол [16,]. Для расчета абсолютной изотермы мы выбрали наиболее крупнопо- истый образец. На этом образце, весьма однороднопористом, была под- обно снята также изотерма адсорбции паров азота, при помощи которой ыла определена удельная поверхность $s = 121$ м²/г. Оценка наиболее роятного диаметра пор из этой изотермы по формуле Томсона приво- ит к 40 Å, что с поправкой на толщину адсорбированного слоя [12] дает $= 52$ Å. Расчет среднего диаметра пор по формуле $d = \frac{4v_s}{s}$, где v_s—об- ий объем пор, дает 60 Å. Таким образом средний размер пор этого образца ставляет около 55 Å.

Четвертым адсорбентом был выбран алюмосиликатный катализатор содержанием 9% окиси алюминия), на котором авторами работы [23] ыла снята только изотерма адсорбции паров н. бутана. Авторы приво- ят значение его удельной поверхности 298 м²/г, рассчитанное по методу . Э. Т. [15], принимая для молекулярной площадки, занимаемой молеку- ой н. бутана в плотном мономолекулярном слое, величину $\omega_0 = 32$ Å². та величина ω_0 была получена в работе [15], исходя из сферической фор- ы молекулы н. бутана, что для этой вытянутой молекулы не соответст- ует действительности, как и в случае плоской молекулы бензола [11]. оэтому для определения абсолютной изотермы адсорбции паров н. бу- на на этом образце мы воспользовались методом приведенных изотерм 4, 8, 9]. Оценка удельной поверхности по коэффициенту приведения ой изотермы к изотерме для непористых образцов привела к величине $= 550$ м²/г.

Авторами работы [23] не определялась десорбционная ветвь изотермы, оэтому оценка величины диаметра пор была сделана лишь по формуле $= \frac{4v_s}{s}$. Принимая заниженную величину $s = 298$ м/г, авторы полу- или $d = 53$ Å. Подстановка найденной нами величины $s = 550$ м²/г риводит к $d = 32$ Å.

Пятый и шестой образцы являются тонкопористыми силикагелями ценка удельной поверхности этих образцов из изотерм адсорбции паров глеводородов и даже азота затруднительна. Для пятого образца авторы

[26] определили удельную поверхность по адсорбции паров азота (724) м²/. Для шестого образца авторы [23] оценили s из адсорбции паров н. бут. на, принимая заниженную величину $\omega_0 = 32$ Å². Эта оценка дала и дл s заниженную величину (452 м²/г). Принимая бóльшую величину ω_0 = = 55 Å², определенную из абсолютной изотермы для непористых образц (см. ниже), мы получили $s = 735$ м²/г. Следует отметить, однако, ч и эти величины: $s = 724$ м²/г для пятого образца и $s = 735$ м²/г дл шестого образца, не являются истинными поверхностями скелета эти тонкопористых образцов, вследствие недоступности части пор для мол кул бутана и даже азота. Кроме того, усиление адсорбционного потенци ла в тонких порах силикагеля по отношению к этим веществам (см. ниж делает неопределенной оценку величины емкости мономолекулярно слоя, используемой в методе Б. Э. Т. [15]. Поэтому для наиболее тонк пористых образцов в таблице указаны лишь весьма приближенные зн чения s и d*. В связи с этим рассматриваемые далее изотермы для эт двух тонкопористых образцов не являются абсолютными в строгом смыс слова, однако это не мешает выяснению вопроса о возмущающем влияни сужения пор силикагеля на адсорбционный потенциал по отношени к н. бутану, так как эти изотермы во всяком случае можно рассматрива приведенными к изотерме для непористых образцов при соответствующи значениях относительных давлений.

Условия откачки этих шести образцов** перед адсорбционными оп тами были, к сожалению, у разных авторов весьма различными, что дол но несколько сказаться на виде абсолютной изотермы адсорбции в свя с возможной дегидратацией поверхности [35]. Однако для адсорбции н сыщенных углеводородов это влияние, вероятно, невелико. Дальнейш уточнение абсолютной изотермы адсорбции паров н. бутана на повер ности кремнезема потребует постановки новых более точных опыто

АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ПАРОВ н. БУТАНА ПРИ 0°

На рис. 2 представлены в трех различных масштабах вычисленн нами абсолютные изотермы для непористых стеклянных шаров *1* (кру ки), для непористого высокодисперсного кремнезема *2* (прямые кресть для крупнопористого стекла *3* (косые кресты), для крупнопористого ал мосиликатного катализатора *4* (ромбы) и для тонкопористых силикаг лей *5* и *6* (квадраты и треугольники). Из рисунка видно, что абсолютн изотермы для двух непористых препаратов стекла и кремнезема и д крупнопористого стекла и алюмосиликатного катализатора со средним диаметрами пор в 55 и 32 Å близко совпадают во всей мономолекулярн области. Таким образом абсолютные изотермы адсорбции паров н. бута совпадают для адсорбентов этой природы, относящихся к первому и вт рому структурным типам [36]. При относительных давлениях, больши 0,4, изотермы для крупнопористых ксерогелей поднимаются выше абс лютной изотермы для непористых стеклянных шаров в результате капи лярной конденсации в порах этих гелей. Эта картина аналогична пол ченной нами ранее при сопоставлении абсолютных изотерм адсорбци паров метанола и азота для кристаллического кварца и крупнопорист силикагелей [1, 12].

Дальнейшее сужение пор до средних размеров, меньших 30 Å, прив дит к резкому искажению формы абсолютных изотерм адсорбции н. б

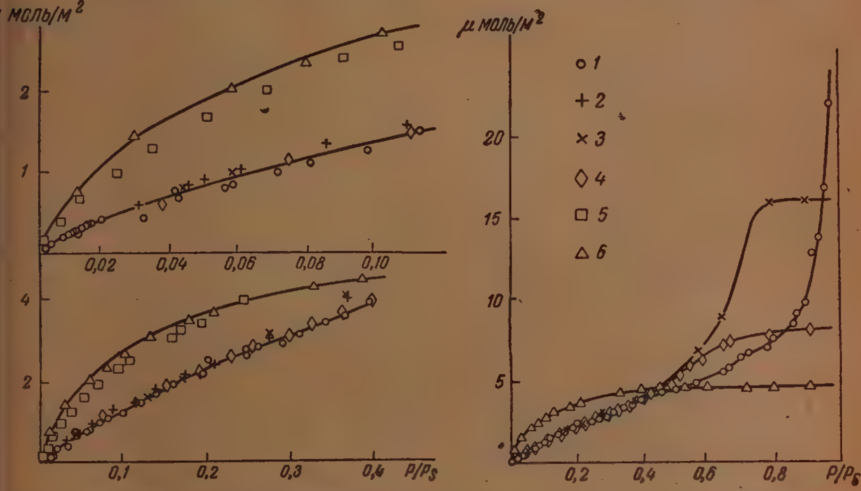
---

* Оценка величины размеров пор пятого и шестого образцов была произведе по формуле $d = \frac{4v_s}{s}$, принимая указанные в таблице значения s.

** В этот ряд адсорбентов мы не включили описанные в литературе образцы [1 15, 17, 19], которые по своей пористости близки к указанным в табл. 1.

на; изотермы становятся гораздо более выпуклыми, особенно в случае иболее тонкопористых образцов.

Это увеличение крутизны, наблюденное нами также для изопентана 0], н. гептана [1] и бензола [11], вызывается увеличением адсорбционго потенциала в тонких порах силикагелей по отношению к молекулам леводородов. Увеличение адсорбционного потенциала видно из сопоавления кривых дифференциальных теплот адсорбции в зависимости от полнения поверхности. Такое сопоставление удалось сделать для двух разцов — непористых стеклянных шаров, для которых теплоты были



ис. 2. Абсолютные изотермы адсорбции н. бутана при 0°: *1* — на стеклянных шариках ирекс; *2* — на высокодисперсном кварцевом стекле; *3*—на однороднокрупнопористом екле и *4* — на алюмосиликатном катализаторе. Изотермы для тонкопористых силикагелей *5* и *6* приведены к абсолютной изотерме

ычислены из трех изотерм [21], и для тонкопористого силикагеля (6 в наем ряду), для которого теплоты были непосредственно измерены в каориметре [26]. На рис. 3 приведены соответствующие кривые. Из рисуна видно, что полная дифференциальная теплота адсорбции бутана при ужении пор приблизительно до 18 Å увеличилась в среднем в 1,40 раза. истая теплота адсорбции в тонких порах в несколько раз больше чистой еплоты адсорбции на гладкой поверхности стекла.

Приведенные результаты показывают, что сужение пор до среднего иаметра $d \approx 30$ Å практически не влияет на абсолютную изотерму адорбции паров н. бутана во всей мономолекулярной области (точки сопоавлены, начиная от 15% заполнения поверхности). Таким образом возущающее действие сближения стенок пор на адсорбционный потенциал идратированного кремнезема становится заметным в области средних азмеров пор от $d \approx 30$ Å до $d \approx 20$ Å. В этом случае потенциалы притяжеия противоположных стенок пор (образованных поверхностями первичых частиц геля [37]) налагаются друг на друга.

Что касается природы этих сил, то, поскольку сужение пор вызыает увеличение энергии адсорбции, а не ослабление ее, преимущественое значение имеют в данном случае силы, аналогичные дисперсионным илам, действующим между молекулами газов. Электростатические силы поляризация молекул бутана гидроксилами силикагеля) не имеют существенного значения, так как они вызывали бы уменьшение энергии адорбции при сближении стенок пор противоположно поляризующих моекулы адсорбата.

Более подробные сведения о природе адсорбционных взаимодействий углеводородов с поверхностью силикагеля будут получены при исследовании абсолютных изотерм и теплот адсорбции ряда углеводородов различного строения.

Отметим также, что некоторые изменения химического состава скелета этих силикатных материалов (стеклянные шары и алюмосиликатный катализатор с малым содержанием Al_2O_3, до 10%) не сказываются заметно на абсолютных величинах адсорбции паров бутана. Аналогичный результат был получен в нашей лаборатории при сопоставлении абсолютных изотерм адсорбции паров азота [34] и метанола [38] на силикагелях и алюмосиликатных катализаторах и объяснен сходством строения гидратированных поверхностей этих тел.

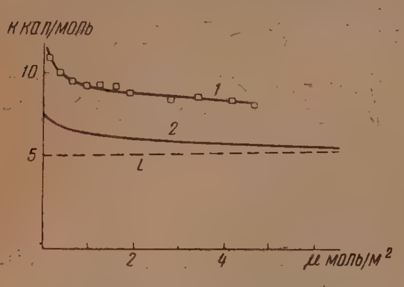


Рис. 3. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции н. бутана от заполнения поверхности: *1*—тонкопористого силикагеля и *2*—стеклянных шариков. Горизонтальный пунктир соответствует теплоте конденсации н. бутана

Для адсорбентов другой природы абсолютные изотермы и теплоты адосрбции паров н. бутана, конечно, существенно отличаются. На рис. 4 сопоставлены вычисленные нами из приведенных в литературе опытных данных абсолютные изотермы адсорбции на фуллеровой земле и саже сферон 6*.

Из рисунка видно, что абсолютная изотерма адсорбции на фуллеровой земле подымается круче и идет выше абсолютной изотермы на стекле

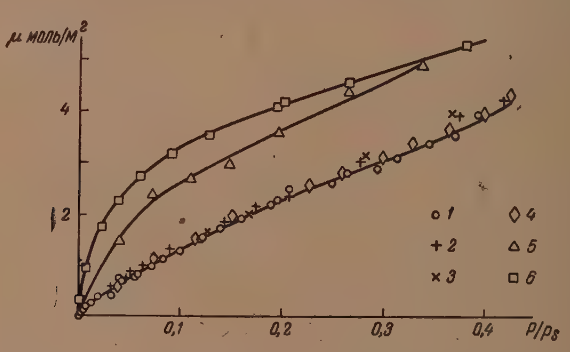


Рис. 4. Абсолютные изотермы адсорбции н. бутана при 0°: *1* — на стеклянных шариках, *2* —высокодисперсном кварцевом стекле; *3* — крупнопористом стекле; *4* — алюмосиликагеле, *5* — на фуллеровой земле и *6* — на саже

и кремнеземе. В случае сажи изотерма поднимается еще круче; при заполнении 50% поверхности дифференциальная чистая теплота адсорбции н. бутана на саже составляет 3,4 ккал/моль, что значительно превышает соответствующую величину на стеклянных шарах: 1,1 ккал/моль.

---

* Примененный в работе [28] образец фуллеровой земли (аттапульгит, алюмомагниевый силикат) представлял однороднокрупнопористый адсорбент (в среднем $d = 120 Å$), в чем мы убедились, вычислив из изотерм, приведенных в работе [28], поверхности адсорбционных пленок этана, пропана и бутана, образованных к началу гистерезиса [8,9]. Эти поверхности s' оказались близкими друг к другу и к поверхности скелета этого адсорбента s, вычисленной авторами из изотермы адсорбции паров азота.

Изотермы и теплоты адсорбции н. бутана на сажах приведены в работе [31].

Следует отметить, что рост энергии адсорбции приводит к более плотной упаковке молекул н. бутана на непористой поверхности; ω_0 на сажах составляет лишь 40—45 Å². Эти результаты показывают, что определять удельные поверхности адсорбентов любой природы и с любыми размерами пор из изотерм адсорбции паров н. бутана при помощи теории полимолекулярной адсорбции при одном и том же значении ω_0 вообще говоря, нельзя.

Основываясь на полученной нами абсолютной изотерме адсорбции паров н. бутана можно определять удельные поверхности как непористых, так и пористых образцов кремнезема и алюмосиликатных катализаторов (с малым содержанием Al_2O_2) с размерами пор, не меньшими 30 Å. В этом случае нет необходимости снимать всю изотерму адсорбции и обрабатывать ее по теории Б. Э. Т. [15]. Достаточно, как и в случаях адсорбции паров азота и метанола [8,9], определить на изучаемом образце лишь одну величину адсорбции a при некотором значении p/p_s, меньшем 0,3, т. е. заведомо до начала капиллярной конденсации. Например, при $p/p_s = 0{,}2$

$$s = \frac{a}{\alpha} = 439a \text{ м}^2/\text{г},$$

если адсорбция a выражена в м-моль·г⁻¹. Через α выражена абсолютная величина адсорбции бутана при том же p/p_s.

В случае более тонкопористых адсорбентов заметно сказывается возмущающее влияние на адсорбционный потенциал сближающихся стенок пор. В этом случае расчет поверхности из изотерм адсорбции паров н. бутана может привести к погрешностям. Для определения поверхности скелета тонкопористых силикагелей следует применять пары веществ с молекулами возможно меньших размеров, не испытывающих значительных изменений адсорбционного потенциала при сужении пор (метанол, азот и, в особенности, вода).

УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ н. БУТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОСТИ

Представляет интерес прежде всего определить границы мономолекулярного заполнения гидратированной поверхности кремнезема при адсорбции н. бутана. Это можно сделать для непористых и крупнопористых образцов, абсолютные изотермы адсорбции для которых совпадают. В случае тонкопористых образцов уже в первичном адсорбционном процессе происходит плотное заполнение всего объема пор молекулами бутана, так что выделить поверхностное заполнение нельзя*.

Имея абсолютную изотерму адсорбции паров н. бутана для непористых и крупнопористых кремнеземов, область мономолекулярного заполнения можно определить, исходя из площади, занимаемой молекулой бутана в плотном мономолекулярном слое ω_0. В литературе приводятся различные значения этой площади [15,18,19,23,25,32] от 30 Å² до 56,6 Å². Величина ω_0 для н. бутана не может быть оценена из представлений о шаровой симметрии молекулы. Эта величина, повидимому, должна являться функцией энергии адсорбции и строения поверхности адсорбента. Поэтому мы считали более правильным оценить эту величину из полученной абсолютной изотермы.

На рис. 5 интерполированные точки этой изотермы изображены в координатах уравнения полимолекулярной адсорбции Б.Э.Т. [15]. Из

---

* На это обстоятельство мы обратили внимание в ряде случаев адсорбции парообразных и растворенных органических веществ на различных тонкопористых адсорбентах [36,8,9].

рисунка видно, что это уравнение хорошо описывает изотерму в интервале p/p_s от 0,04 до 0,36. Оценка констант этого уравнения приводит к величинам $\alpha_m = 3{,}04$ μмол·м$^{-2}$ и $C = 5{,}5$. Величине $\alpha = \alpha_m$ соответствует $p/p_s = 0{,}29$. Следовательно, часть изотермы до $p/p_s = 0{,}29$ и $\alpha = \alpha_m = 3{,}04$ μмоль·м$^{-2}$ относится в основном к мономолекулярному заполнению.

Из полученного значения α_m определяется $\omega_0 = 10^3/6{,}02\ \alpha_m = 55$ Å^2. Эта большая величина указывает на довольно рыхлое расположение молекул бутана в мономолекулярном слое при 0°C на поверхности кремнезема.

Энергетическая константа C невелика в соответствии с малой величиной чистой теплоты адсорбции н. бутана на гладкой поверхности кремнезема и близка к соответствующей величине для изопентана ($C \approx 4$ [10]).

Уравнение полимолекулярной адсорбции в простой его форме оказывается формально приложимым и к адсорбции паров бутана на тонкопо-

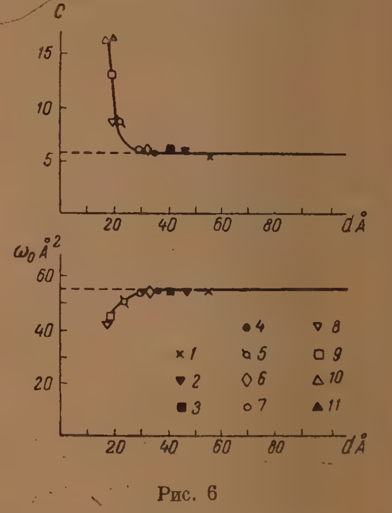


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Абсолютная изотерма адсорбции паров н. бутана при 0° на кремнеземе в координатах уравнения полимолекулярной адсорбции

Рис. 6. Зависимость констант уравнения изотермы полимолекулярной адсорбции паров н. бутана от сужения пор силикагелей: вверху — константы C, внизу — молекулярной площади ω_0. Горизонтальные линии соответствуют непористым образцам (1 и 2 в таблице 1), *1* — крупнопористое стекло 3 в таблице 1; *2* — алюмосиликатный катализатор [17]; *3*, *4*, *5* — пористые стекла [19]; *6* — алюмосиликатный катализатор (4 в таблице 1); *7* — силикагель [14]; его поверхность оценена так же, как образца (4 в таблице 1); *8* — силикагель [17], *9* — силикагель (5 в таблице 1) *10* — силикагель (6 в таблице 1), *11* — тонкопористый алюмосиликагель [23]

ристых гелях. Следует отметить, что изменение константы C качественно правильно передает увеличение энергии адсорбции в этом случае (как и в случае изопентана [10]). На рис. 6 вверху показана зависимость этой константы от размеров пор силикагелей. Резкое отклонение от величины, полученной для адсорбции на гладкой поверхности стеклянных шаров, и быстрый рост этой константы начинаются при сужении пор приблизительно до 30 Å. На этом же рисунке внизу показаны величины молекулярной площадки н. бутана ω_0, соответствующие приведенным наверху значениям константы C. Из рисунка видно, что с ростом C величины ω_0 несколько уменьшаются, что указывает на уплотнение адсорбционного слоя при увеличении теплоты адсорбции.

Абсолютная изотерма адсорбции н. бутана на непористых и крупнопористых образцах кремнезема хорошо описывается простым логарифмическим уравнением изотермы, а на тонкопористых — уравнением

М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича [39] с квадратом логарифма относительного давления (рис. 7)*. На рисунке указаны пределы применимости этих уравнений. В случае непористых и крупнопористых образцов мы имеем здесь дело с областью мономолекулярного заполнения, поэтому интерпретация простого логарифмического уравнения с точки зрения потенциальной теории Поляни затруднительна, так как на поверхности еще не существует плотной пленки, которой можно было бы приписать значения плотности и упругости пара p_s, соответствующие нормаль-

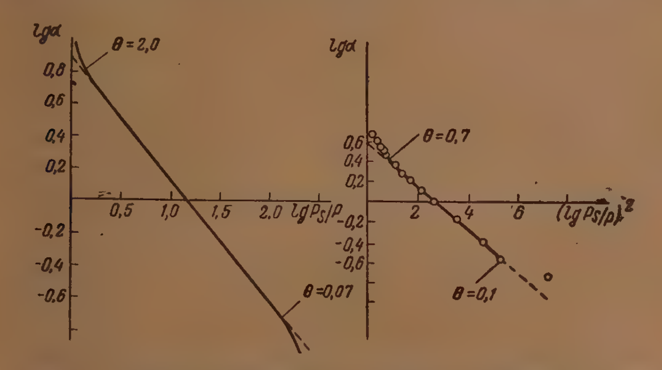


Рис. 7. Изотермы адсорбции н. бутана в координатах уравнения $\lg \alpha = k_1 - A \lg \frac{p_s}{p}$ (слева, непористые и крупнопористые образцы) и уравнения $\lg \alpha = k_2 - B \left(\lg \frac{p_s}{p}\right)^2$ справа, тонкопористый силикагель

ной жидкости. Поэтому величину $RT \ln \frac{p_s}{p}$, трактуемую в потенциальной теории адсорбции как адсорбционный потенциал на эквипотенциальной поверхности, ограничивающей жидкую пленку, следует трактовать в соответствии с прямым ее термодинамическим смыслом как дифференциальную работу адсорбции $A_а$. Эта дифференциальная работа адсорбции соответствует переходу моля адсорбата из стандартного состояния — обычной жидкости при упругости насыщенного пара p_s — в адсорбированное состояние при равновесном давлении пара в объемной фазе p.

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ н. БУТАНА КРЕМНЕЗЕМОМ

На рис. 8 показана зависимость от заполнения поверхности непористых и крупнопористых образцов кремнезема дифференциальной работы и чистой теплоты адсорбции. Работа адсорбции, рассчитанная по формуле $A_а = RT \ln \frac{p_s}{p}$, в области малых заполнений поверхности больше чистой теплоты адсорбции, а в области больших заполнений меньше последней.

Это приводит к изменению знака дифференциальной энтропии перехода моля н. бутана из стандартного состояния нормальной жидкости в адсорбированное состояние:

$$\Delta S_а = \frac{A_а - Q_а}{T} \gtrless 0 .$$

* Такое изменение формы уравнения изотермы при сужении пор силикагеля было отмечено М. М. Дубининым и А. Г. Зуевым [40] при адсорбции паров бензола.

На рис. 9 изображен ход дифференциальной энтропии с ростом заполнения поверхности. Область положительных значений энтропии перехода при образовании разреженного адсорбционного слоя может быть интерпретирована как результат увеличения числа степеней свободы молекул бутана, которые могут свободно перемещаться вдоль поверхности [41, 42]. При приближении к плотному заполнению мономолекулярного слоя энтропия перехода становится отрицательной, что может быть связано с потерей части степеней свободы молекул адсорбата. В области полимолекулярной адсорбции энтропия перехода близка к нулю, так как состояние адсорбата близко к состоянию нормальной жидкости.

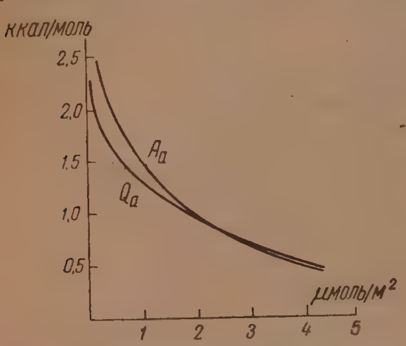


Рис. 8. Зависимость дифференциальных работы A_a и чистой теплоты Q_a адсорбции паров н. бутана при 0° от заполнения поверхности непористых и крупнопористых образцов кремнезема

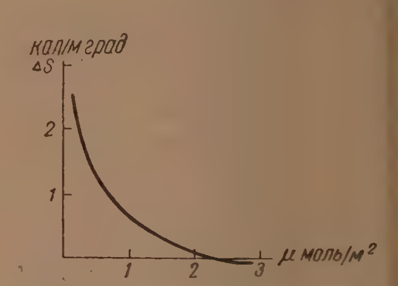


Рис. 9. Зависимость дифференциальной энтропии адсорбции паров н. бутана от заполнения поверхности непористых и крупнопористых образцов кремнезема

Приведенные в работе [21] данные позволяют определить абсолютную величину интегральной работы смачивания кремнезема бутаном по формуле [43]

$$A^l = \int_0^{\alpha_s} A_a \, d\alpha + \sigma_2,$$

где первый член представляет работу насыщения парами, а второй — работу смачивания жидкой пленки, равную поверхностному натяжению жидкого бутана при 0°, $\sigma_2 = 14{,}8_4$ эрг/см² [44]. Величина $A^l = 49$ эрг/см².

ВЫВОДЫ

1. Обсуждены пути раздельного изучения различных факторов, влияющих на адсорбционные свойства.

2. На основании анализа литературных данных получены абсолютные изотермы адсорбции паров н. бутана при 0° на ряде адсорбентов.

3. Абсолютные изотермы адсорбции паров н. бутана близко совпадают при адсорбции на поверхности стеклянных шариков пирекс, высокодисперсного непористого кремнезема и ряда крупнопористых силикагелей и алюмосиликатного катализатора. Сужение пор до размеров, близких к 30 Å, заметно не влияет на форму абсолютной изотермы адсорбции паров н. бутана в области мономолекулярного покрытия.

4. Дальнейшее сужение пор вызывает резкий рост подъема изотермы в области малых давлений, рост энергетической константы уравнения полимолекулярной адсорбции, изменение типа уравнения изотермы адсорбции по М. М. Дубинину и увеличение теплоты адсорбции. Поры тонкопористых

адсорбентов заполняются молекулами н. бутана уже в первичном адсорбционном процессе.

5. В случае адсорбентов другой природы (фуллерова земля и сажа) абсолютные изотермы и теплоты адсорбции резко меняются.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 24.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, М. В. Гурьев, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, 77, 77, 1951.
2. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. А. Исирикян, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН, 77, 625, 1951.
3. А. В. Киселев., Коллоидн. журн., 2, 17, 1936.
4. P. C. Carman, Trans. Farad, Soc., 36, 964, 1940; П. К. Карман, Усп. химии, 11, 53, 1942.
5. Н. К. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, 66, 885, 1949; Н. К. Ярославский, Журн. физ. хим., 24, 68, 1950.
6. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос — Авгуль, К. Д. Щербакова, ДАН, 70, 441, 1950.
7. А. Н. Сидоров, ДАН, 95, 1235, 1954.
8. А. В. Киселев, Сб. «Исследования в области хроматографии», стр. 71, Изд-во АН СССР, 1952.
9. А. В. Киселев, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных тел, стр. 86, Изд-во АН СССР, 1953.
10. В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 86, 349, 1952.
11. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 100, 107, 1955.
12. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова, ДАН, 94, 915, 1954.
13. А. В. Киселев, Сб. «Применение хроматографии в химическом анализе», Труды Комиссии по аналитической химии, 6 (9), Изд-во АН СССР, 1955, стр. 46.
14. W. A. Partick, J. S. Long, Journ. Phys. Chem., 29, 376, 1925.
15. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
16. P. H. Emmett, T. W. De Witt, Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 1253, 1943.
17. L. G. Joyner, E. B. Weinberger, C. W. Montgomery, Journ., Amer. Chem. Soc., 67, 2182, 1945.
18. W. D. Harkins, G. Jura, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 1941, 1946.
19. P. H. Emmett, M. Cines, Journ. Phys. Coll. Chem., 51, 1248, 1947.
20. R. T. Davies, T. W. De Witt, P. H. Emmett, Journ. Phys. Coll. Chem., 51, 1232, 1947.
21. R. T. Davies, T. W. De Witt, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 1135, 1948.
22. В. А. Комаров, В. М. Дроздова, Е. А. Черникова, Журн. физ. химии, 23, 1141, 1949.
23. S. Eagle, J. W. Scott, Ind. Eng. Chem., 42, 1287, 1950.
24. R. Zabor, P. H. Emmett, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 5639, 1951.
25. P. C. Carman, F. R. Raal, Trans. Farad. Soc., 49, 1465, 1953.
26. R. A. Beebe, W. R. Smith, Ind. Eng. Chem., 41, 1431, 1949.
27. R. M. McIntosh, E. R. Rideal, J. A. Snelgrove, Proc. Roy., Soc. A208, 292, 1951.
28. W. T. Granquist, F. A. Mitch, C. U., Edwards, Ind. Eng. Chem., 46, 358, 1954.
29. М. М. Дубинин, Д. П. Тимофеев, ДАН, 54, 705, 1946.
30. G. C. Ray, E. O. Box, Ind. Eng. Chem., 42, 1315, 1950.
31. R. A. Beebe, G. L. Kington, M. H. Polley, W. R. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 40, 1950.
32. A. S. Russel, C. N. Cochran, Ind. Eng. Chem., 42, 1332, 1950.
33. G. D. Schreiner, C. Kembell, Trans. Farad., Soc., 49, 190, 1953.
34. В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, 82, 277, 1952.
35. А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Л. Н. Соболева, ДАН, 94, 85, 1954.
36. А. В. Киселев, Журн. физ.химии, 23, 452, 1949.
37. А. В. Киселев, ДАН, 98, 427, 1954.
38. Н. Н. Камакин, А. В. Киселев, ДАН, 80, 393, 1951.

39. М. М. Дубинин, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», стр. 72, Изд-во АН СССР 1953.
40. М. М. Дубинин, А. Г. Зуев, ДАН, 69, 209, 1949.
41. T. L. Hill, P. H. Emmett, L. G. Jouner, Journ. Amer. Chem. Soc. 73, 5102, 1951.
42. J. Mooi, C. Pierce, R. N. Smith, Journ. Phys. Chem., 57, 657, 1953
43. А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 20, 239, 1946.
44. F. D. Rossini, Selected Values of Physical a. Thermodynamic. Properties of Hydrocarbons a. Related Compounds, Pittsburgh, 1953, стр. 386.

СМЕШАННЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

I. АКТИВНОСТЬ СМЕШАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СУЛЬФАТАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

И. А. Зубович

На основе теории активных ансамблей получили развитие работы по изучению каталитических и магнитных свойств разведенных слоев адсорбционных катализаторов [1—21]. В выполненных работах, за исключением некоторых [18—21], рассматриваются результаты, полученные при изучении адсорбционных катализаторов, состоящих из носителя и одного активного компонента.

Настоящей работой мы начинаем серию сообщений, посвященных исследованию каталитических свойств разведенных слоев смешанных адсорбционных катализаторов. Разведенные адсорбционные слои позволяют с наибольшей эффективностью и достоверностью проследить характер взаимодействия между взятыми компонентами в смешанных катализаторах и выяснить влияние носителя на активность каталитических систем.

В данной работе рассматриваются результаты исследования следующих смешанных катализаторов на $CaSO_4$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$: Pt(a вес.%) + n вес.% Ag; Pd(a вес.%) + n вес.% Ag; Pt(a вес.%) + n вес.% Au; Pd (a вес. %) + n вес.% Au и Pt (a вес. %) + n вес.% Pd.

В перечисленных каталитических системах a и n выражают соответственно концентрацию постоянного и переменного компонентов в весовых процентах по отношению к весу носителя. Для платины, как постоянного компонента, a равно 0,1 или 0,01 вес.%, но всегда одно и то же для данной серии катализаторов; для палладия a равно 0,0546 или 0,1 вес.% (для некоторых серий катализаторов 0,00546 вес.%). Концентрации переменных компонентов n в пределах каждой серии катализаторов варьировались в широких пределах (от 0,00005 до 0,07—0,7 вес.%).

Исследованные смешанные адсорбционные катализаторы в качестве металлов содержат переходные элементы. Носителями служат сульфаты щелочно-земельных металлов,— труднорастворимые нейтральные и неокрашенные соли, для которых не являются характерными электронные переходы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

П р е п а р а т ы и м е т о д. Сульфаты щелочно-земельных металлов, применявшиеся в качестве носителей, были специально синтезированы и отличались высокой степенью чистоты. Рабочие растворы готовились на дестиллированной воде (трижды перегнанной в аппарате из стекла пирекс).

Исходными веществами для получения $CaSO_4$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$ были взяты хлориды кальция, стронция, бария и сульфат натрия.

Очистка хлористого кальция («чистого») перекристаллизацией весьма затруднительная и нецелесообразна. Более простым и доступным для выполнения оказался разработанный нами адсорбционный метод очистки. Для этого готовился насыщенный при 40° водный раствор $CaCl_2$ и к нему добавлялся продажный чистый препарат $CaCO_3$, предварительно три раза промытый тридестиллатом при 20-минутном кипячении. Использовалось примерно 100 г $CaCO_3$ на 1 л насыщенного при 40° раствора $CaCl_2$. Полученная смесь в течение 30 мин. тщательно размешивалась при комнатной темпе-

ратуре. После отстаивания раствор $CaCl_2$ сливался и подвергался повторной (трехкратной) обработке новыми порциями $CaCO_3$. Конечной операцией было фильтрование раствора $CaCl_2$ (использовался обеззоленный фильтр, предварительно обработанный химически чистой (прегнанной) 10% соляной кислотой.)

Для получения Na_2SO_4 необходимой степени чистоты чистый для анализа сульфат натрия трижды перекристаллизовывался.

Химически чистые препараты $SrCl_2$ и $BaCl_2$ дважды перекристаллизовывались.

Сульфат кальция получался из хлористого кальция и сульфата натрия. К полученному химически чистому раствору $CaCl_2$, нагретому до 80°, приливался при постоянном помешивании насыщенный при 40°, а затем нагретый до 80° водный раствор Na_2SO_4. Объемы растворов $CaCl_2$ и Na_2SO_4 предварительно рассчитывались, и полнота осаждения $Ca^{\cdot\cdot}$ контролировалась. После осаждения $Ca^{\cdot\cdot}$ содержимое доводилось до кипения и оставлялось в термостате при температуре 40° до полного выпадения сульфата кальция. Раствор с осадка $CaSO_4$ сливался, и осадок многократно промывался методом декантации, а затем переносился на воронку Бюхнера и промывался горячей водой при температуре 80° до удаления Cl' в промывных водах. Полученный сульфат кальция просушивался в сушильном шкафу при температуре 115° в течение 4 час., растирался в порошок в агатовой ступке и прокаливался в муфельной печи в течение 3 час. при 500°. В период прокаливания $CaSO_4$ через каждые 40 мин. тщательно размешивался.

Для получения сульфата стронция и сульфата бария были взяты $SrCl_2$, $BaCl_2$ и Na_2SO_4. Синтез $SrSO_4$ и $BaSO_4$ осуществлялся по методике, описанной при получении $CaSO_4$. Прокаливание $SrSO_4$ и $BaSO_4$ проводилось в термостате при 300° в течение 3 час.

Полученные носители — сульфаты щелочно-земельных металлов — значатся под маркой № 4.

Для получения катализаторов брались химически чистые: платинохлористоводородная кислота $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$ и хлористый палладий $PdCl_2\cdot 2H_2O$. Из чистого для анализа азотнокислого серебра путем специальной обработки [20] готовился препарат высокой степени чистоты. Из названных солей готовились исходные водные растворы, которые соответственно подкислялись перегнанными химически чистыми соляной и азотной кислотами.

Продажный пергидроль (Горьковского завода) после предварительной обработки [22] подвергался трехкратной перегонке под вакуумом (разрежение 18 мм), что позволяло получать перекись водорода высокой концентрации, свободную от примесей. Из полученной таким методом перекиси водорода готовились на тридистиллате 20—24%-ные растворы, сохраняющиеся практически без разложения.

При приготовлении смешанных катализаторов навески носителей первоначально смачивались избытком воды; а затем на них наносились при непрерывном размешивании растворы платинохлористоводородной кислоты или хлористого палладия (постоянные компоненты). Приблизительно через 30 мин., когда адсорбция практически полностью заканчивалась, растворитель медленно выпаривался на водяной бане при постоянном помешивании катализатора. Аналогичным методом на катализатор с постоянным компонентом наносился и переменный компонент ($AgNO_3$, $AuCl_3$, $PdCl_3$). По описанной методике готовились и простые катализаторы $AgNO_3$ + носитель, $PdCl_2$ + носитель, $AuCl_3$ + носитель.

Состав катализаторов приводится в табл. 1—3, рис. 1—7.

Восстановление катализаторов проводилось электролитическим водородом в «гуськах», погруженных в солевую баню, при температуре 240° в течение 1 ч. 30 м. при скорости протока водорода 4 л/час. При восстановлении катализаторы встряхивались (перемешивались) через каждые 10 мин. Катализаторы в «гуськах» насыпались тонким слоем, и вес их не превышал 0,7 г. Восстановление катализаторов в условиях опыта протекало полностью.

Растворы солей малых концентраций готовились методом разбавления исходных растворов, концентрация которых устанавливалась обычными аналитическими методами.

Для измерения скорости реакции применялся неоднократно описанный в литературе газометрический метод. Специальный механизм приводил реакционную колбочку особой конструкции в движение со скоростью 300 поступательно-встряхивающих толчков в минуту, что вполне удовлетворяло требованиям протекания реакции в кинетической области и воспроизводимости опытов.

О скорости разложения перекиси водорода мы судили по количеству выделившегося кислорода в начальный период реакции.

Для расчета кажущейся энергии активации были предприняты исследования активности катализаторов при различных температурах (от 15 до 50°).

Носители в условиях опыта были практически каталитически неактивны.

Во всех опытах для одного определения бралось 0,2 г (или 0,1 г) катализатора и 30 мл (0,2 или 0,1 моль/л) раствора перекиси водорода. При обработке результатов опытов принимались значения, полученные по экспериментальным данным трех серий катализаторов, применявшихся для каталитических опытов в день приготовления. Для каждого катализатора одной серии проводилось минимум два определения.

При изучении смешанных катализаторов определялись их общая активность как

функция переменного компонента и аддитивная активность. Для определения аддитивной активности проводилось изучение индивидуальной активности катализаторов с варьируемыми концентрациями переменных компонентов (Ag, Au, Pd) и катализаторов, содержащих постоянные компоненты (Pt, Pd).

Приготовление катализаторов и каталитические определения проводились в атмосфере, максимально обеспыленной и не содержащей газообразных каталитических ядов. Воспроизводимость опытов в этих условиях была вполне удовлетворительной.

Результаты исследования. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1—3 и выражены графически (рис. 1—7).

В графиках активности (рис. 1—6) сплошной линией изображена наблюдаемая активность (*A*) катализаторов как функция варьируемого компонента — v(Pt + Ag); v(Pt + Au); v(Pd + Ag); v(Pd + Au); v(Pt + + Pd). Пунктирные кривые дают сумму активности отдельно взятых компонентов (по закону простой аддитивности). Черными кружками, треугольниками и квадратами на оси ординат дана активность катализаторов с содержанием одного постоянного компонента в носителях.

Обсуждение результатов. Физико-химические свойства носителей в адсорбционных катализаторах имеют важное значение, но так как для всех катализаторов в нашей работе применялись одни и те же носители (сульфаты щелочно-земельных металлов), то индивидуальные особенности в каталитическом действии изучаемых систем должны прежде всего определяться природой элементов, входящих в состав адсорбционных катализаторов.

Результаты опытов по каталазной активности (разложение H_2O_2) платино-серебряных катализаторов показывают (табл. 1), что серебро с первых же небольших концентраций [0,0005—0,005 вес.%, при отношении числа атомов платины к серебру Pt : Ag = 111(11) : 1] начинает отрицательно влиять на активность платины. Наблюдаемая активность катализаторов достигает минимума при 0,0275—0,055 вес.% Ag, т. е. при отношении Pt : Ag = 2(1) : 1 атомов. Например, у Pt + Ag катализаторов на $BaSO_4$ наблюдаемая активность уменьшается при отношении Pt:Ag = 1 : 1 на 99,5% Дальнейшее возрастание концентрации серебра вызывает увеличение активности катализаторов, первоначально медленное (до 0,1 вес.% серебра, Pt : Ag = 1 : 2), а затем, при более высоких концентрациях серебра, интенсивнее. Наиболее значительное увеличение активности катализаторов с возрастанием концентрации серебра

Таблица 1

Pt (0,1 вес. %) + *n* вес. % Ag на $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$
($c_{H_2O_2}$ = 0,2 моль·л$^{-1}$. Навеска катализатора = 0,2 г)

Катализаторы			На $CaSO_4$		На $SrSO_4$		На $BaSO_4$	
Содержание Pt и Ag в вес. %	Отношение числа атомов Pt к Ag		Аддитивная активность	Наблюдаемая активность	Аддитивная активность	Наблюдаемая активность	Аддитивная активность	Наблюдаемая активность
	Pt	Ag						
Pt (0,1)	Pt	—	30,000	30,000	33,000	33,000	60,000	60,000
Pt (0,1) + 0,0005Ag	111	1	30,000	30,000	33,000	26,000	60,000	42,857
Pt (0,1) + 0,005Ag	11	1	30,000	12,000	33,000	1,911	60,000	15,789
Pt (0,1) + 0,011Ag	5	1	30,000	9,680	33,000	0,933	60,000	14,286
Pt (0,1) + 0,0275Ag	2	1	30,000	0,210	33,000	0,142	60,100	0,341
Pt (0,1) + 0,055Ag	1	1	30,060	0,200	33,140	0,147	60,340	0,311
Pt (0,1) + 0,082Ag	2	3	30,200	0,263	33,300	0,263	61,056	0,909
Pt (0,1) + 0,11Ag	1	2	30,330	0,347	33,600	0,416	62,500	1,244
Pt (0,1) + 0,22Ag	1	4	31,714	0,660	36,191	1,667	73,043	10,000
Pt (0,1) + 0,33Ag	1	6	33,488	1,667	41,108	6,721	87,272	20,420
Pt (0,1) + 0,44Ag	1	8	34,167	3,162	44,538	20,000	102,857	33,333
Pt (0,1) + 0,55Ag	1	10	35,172	7,415	46,043	38,000	114,545	42,857
Pt (0,1) + 0,66Ag	1	12	38,108	17,380	48,000	55,000	125,217	60,000

(начиная с 0,1 вес. %) наблюдается для катализаторов на $SrSO_4$ и $BaSO_4$. Активность платино-серебряных катализаторов на $CaSO_4$ нарастает с увеличением содержания серебра несколько медленней.

Такое изменение активности платино-серебряных катализаторов с изменением концентрации серебра указывает, что после «отравления» платиновых активных центров серебром, при дальнейшем увеличении концентрации серебра создаются серебряные активные центры, которые и становятся ответственными за каталитический процесс.

Полученные данные по каталазной активности платино-серебряных катализаторов показывают, что интенсивность токсического действия серебра на платину находится в определенной зависимости от собственной активности серебра на сульфатах. Серебро на сульфатах (табл. 1) при концентрациях от 0,0005 до 0,055 вес. % практически каталазно неактивно. Но, не проявляя само каталитической активности, оно оказывает в этом же интервале концентраций, начиная с 0,0005 вес. % (Pt : Ag = 111 : 1), наиболее сильное токсическое действие на платину. С дальнейшим увеличением концентрации серебра в носителях каталитическая активность его интенсивно нарастает, в этом же направлении увеличивается и общая активность смешанных катализаторов.

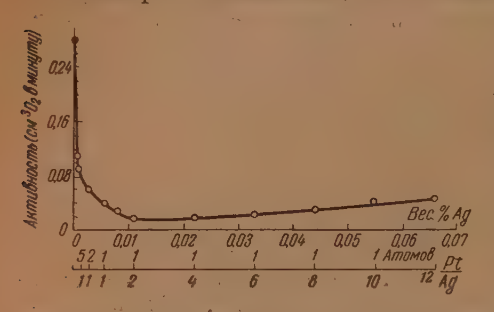


Рис. 1. Pt (0,01 вес. %) + n вес. % Ag на $BaSO_4$. Каталазная активность при 25°C

В связи с сильным токсическим действием малых концентраций серебра на активность платины и палладия при разложении перекиси водорода представляет интерес аномально большая величина магнитной восприимчивости (χ) адсорбированного серебра [15] в сильно разбавленных слоях на $BaSO_4$ ($\chi_{\text{адс Ag}_1} = 2700 \cdot 10^{-6}$).

Анализ экспериментальных данных по каталазной активности платино-серебряных катализаторов на $BaSO_4$ при уменьшенной в 10 раз концентрации платины и серебра в носителе (платины берется 0,01 вес. %, а не 0,1 и соответственно уменьшается и концентрация серебра) показывает*, что характер кривой активности катализаторов практически сохраняется (рис. 1). Токсическое же действие серебра на платину ослабляется. Максимум токсического действия в этом случае падает на отношение атомов Pt : Ag = 1 : 2. Дальнейшее увеличение содержания серебра на носителе медленно повышает активность катализаторов. Такое поведение смешанных адсорбционных катализаторов с отличающимися на один порядок малыми концентрациями активных компонентов становится понятным, если принять, что со значительным увеличением разбавления уменьшается вероятность одновременного попадания атомов платины и серебра в одну миграционную ячейку, падает вероятность сближения атомов на достаточно малые расстояния, а следовательно, уменьшается вероятность и взаимного влияния (взаимодействия) атомов Pt и Ag.

На рис. 2 графически выражены результаты опытов по каталазной активности Pt (1 вес. %) + n вес. % Ag катализаторов на $SrSO_4$, состав которых отличается повышенной в 10 раз (сравнительно с данными табл. 1) концентрацией платины и серебра в носителе. Экспериментальные данные показывают**, что характер активности катализа-

* $c_{H_2O_2} = 0{,}2$ моль. $л^{-1}$. Навеска катализатора = 0,2 г.

** $c_{H_2O_2} = 0{,}1$ моль$\cdot л^{-1}$ Навеска катализатора = 0,1 г.

оров и здесь сохраняется, причем максимум токсического действия еребра на платину соответствует, как и в первом случае (табл. 1), протейшему стехиометрическому отношению атомов платины и серебра Pt : Ag = 1 : 1).

Физическая структура носителей в адсорбционных катализаторах, во іногом зависящая от методики приготовления, оказывает влияние на ктивность катализаторов, но ie является фактором, определяющим характер активности катализаторов. Первостепенное начение имеют химические войства носителей.

В работе Веймарна [23] одробно рассматривается влиние различных факторов на формy и величину зерен осадка. К таким факторам он относит: а) растворимость вещества в единице объема жидкости при услоии опыта; б) количество вещества, выделяющегося в виде твердой фазы в единице объема за определенный период времени; в) вязкость раствора.

Рис. 2. Pt (1 вес. %)+n вес.% Ag на $SrSO_4$. Каталазная активность при 25°С

С целью проверки влияния изменения физической структуры носителей на каталазную активность смешанных адсорбционных металлических катализаторов нами был проведен специальный синтез двух партий (дополнительно к $BaSO_4$ № 4) сульфата бария ($BaSO_4$ № 5 и $BaSO_4$ № 6). При синтезе каждой партии носителя менялась концентрация исходных растворов $BaCl_2$ и Na_2SO_4 более чем на два порядка (от 2,7 и 5,9 N до 0,1 и 0,01 N).

Рис. 3. Pt (0,1 вес.%)+n вес. % Ag на $BaSO_4$ № 4 — 6. Каталазная активность при 25° (*1* — на $BaSO_4$ № 4; *2* — на $BaSO_4$ № 5; *3* — на $BaSO_4$ №6)

Методика получения $BaSO_4$ № 4 из насыщенных при 40° растворов $BaCl_2$ (2,7 N) и Na_2SO_4(5,9 N) описана выше. Она значительно отличалась от методики получения $BaSO_4$ № 5 и $BaSO_4$ № 6.

Для получения препарата $BaSO_4$ № 5 готовились 0,1 N растворы $BaCl_2$ и Na_2SO_4. Объем каждого раствора, приготовленного для осаждения, равнялся 1 л. При синтезе $BaSO_4$ (t = 20°) $BaCl_2$ приливался к Na_2SO_4 из 50 мл бюретки со скоростью примерно 50 мл раствора в течение 5 мин. при непрерывном размешивании стеклянной палочкой. После сливания растворов содержимое оставлялось на сутки для окончательного выпадения образовавшегося $BaSO_4$. Затем осадок $BaSO_4$ промывался три раза при комнатной температуре методом декантации. Дальнейшее промывание методом декантации и на воронке Бюхнера велось горячей водой (t = 80°) до удаления Cl′ в промывных водах. Для приготовления растворов и промывания образовавшегося $BaSO_4$ применялся тридестиллат. Полученный препарата $BaSO_4$ № 5 просушивался в сушильном шкафу при 115° в течение 4 час., затем растирался в агатовой ступке и прокаливался в муфельной печи при 300°С в течение 3 час.

Для получения $BaSO_4$ № 6 брались 0,01 N растворы $BaCl_2$ и Na_2SO_4. Методика и условия синтеза препарата $BaSO_4$ № 6 сохранялись те же, что и при получении $BaSO_4$ № 5.

Изменение концентрации исходных растворов $BaCl_2$ и Na_2SO_4 и условий синтеза (препарат $BaSO_4$ № 4) вызывало изменение формы и дисперсности осадков, что можно было наблюдать невооруженным глазом. Но, несмотря на это, полученные носители устойчиво сохраняли свои специфические свойства относительно активных компонентов Pt + Ag. На всех партиях сульфатов* ингибирующее действие малых концентраций серебра на платину (до Pt : Ag = 1 : 1) было весьма интенсивным и резким (рис. 3). Общая активность катализаторов несколько изменялась с изменением носителей (более значительно на $BaSO_4$ № 4), но и она, можно считать, сохранялась вполне устойчиво.

Рассматриваемые экспериментальные данные по активности Pt + Ag катализаторов (табл. 1) убеждают нас, что изменение природы катиона в молекулах носителей типа труднорастворимых нейтральных солей (в ряду сульфатов щелочно-земельных металлов) оказывает малое влияние на общую активность катализаторов. Сохраняется, практически, без изменения на всех сульфатах и специфика действия переменного компонента в смешанных катализаторах.

На примере каталазной активности платино-золотых катализаторов на сульфате бария видно (табл. 2), какое влияние на каталитическую активность оказывает замена одного переменного компонента (Ag) на другой (Au) в смешанных адсорбционных металлических катализаторах.

Золото, в отличие от серебра, нанесенное на $BaSO_4$, каталазно неактивно. По литературным данным известно [24], что металлическое золото не разлагает водный раствор перекиси водорода (были исследованы золотые пластинки и коллоидное золото). Установлено также промотирующее действие золота при разложении перекиси водорода щелочью.

Таблица 2

Pt (0,1 вес. %) + *n* вес. % Au на $BaSO_4$. Каталазная активность при 25°C. ($c_{H_2O_2}$ = 0,1 моль·л$^{-1}$. Навеска катализатора = 0,1 г)

Содержание Pt и Au в вес. %	Отоошение числа атомов Pt к Au		Наблюдаелая активность
	Pt	Au	
Pt (0,1)	Pt	—	8,571
Pt (0,1) + 0,00914Au	110	1	8,571
Pt (0,1) + 0,00914Au	11	1	7,500
Pt (0,1) + 0,02012Au	5	1	7,317
Pt (0,1) + 0,0503Au	2	1	4,286
Pt (0,1) + 0,1006Au	1	1	4,000
Pt (0,1) + 0,2012Au	1	2	3,750
Pt (0,1) + 0,3018Au	1	3	3,261
Pt (0,1) + 0,4024Au	1	4	3,333
Pt (0,1) + 0,5030Au	1	5	3,100
Pt (0,1) + 0,6036Au	1	6	2,804
Pt (0,1) + 0,7040Au	1	7	2,500

Золото существенно отличается от серебра и по интенсивности токсического действия на платину при катализе распада перекиси водорода. Золото, в пределах малых концентраций (табл. 2), обладает относительно слабым токсическим действием. Характерно, что наибольшее относительное снижение активности платины падает на те атомные отношения, что и в случае серебра, т. е. Pt : Au = 1 : 1.

* $c_{H_2O_2}$ = 0,2 моль·л$^{-1}$. Навеска катализатора = 0,2 г.

Отметим, что по данным Г. К. Борескова, М. Г. Слинько и Е. И. Волковой [25] добавки золота к платине (~5%) в платино-золотых сплавах приводят к резкому снижению каталитической активности при окислении сернистого газа.

Экспериментальные данные по каталазной активности платино-палладиевых катализаторов (0,1 вес.% Pt + n вес.% Pd и 0,01 вес.% Pt + + $^1/_{10}n$ вес. %Pd) на $BaSO_4$ (рис. 4), отличающихся на один порядок по содержанию платины и палладия в носителе, не показывают такого характерного токсического действия малых количеств палладия, которое наблюдается на примере с серебром и отчасти золотом. Первые малые концентрации палладия до отношения, близкого к Pt : Pd = 1 : 1, слабо сказываются на активности смешанных катализаторов. Для всей кривой активности 0,1 вес. % Pt + n вес.% Pd катализаторов характерно некоторое небольшое понижение активности сравнительно с аддитивностью. У катализаторов с уменьшенным в 10 раз содержанием платины и палладия в носителе (0,01 вес.% Pt + n вес.% Pd) наблюдается явное активирующее действие возрастающих количеств палладия.

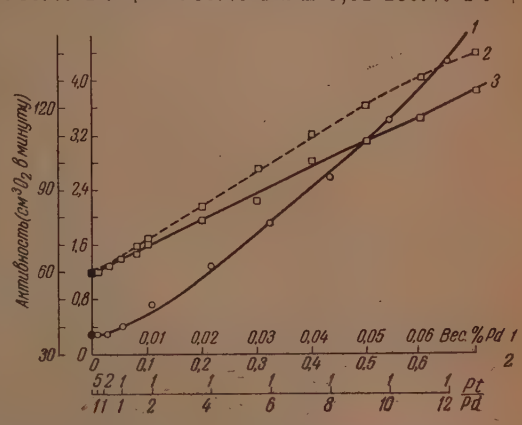


Рис. 4. Pt + Pd на $BaSO_4$. Каталазная активность при 25°C (*1* — активность при содержании Pt 0,01 вес.%; *2* — активность при содержании Pt 0,1 вес.% и различных содержаниях Pd)

Интересно отметить, что в работе Б. М. Лопатухиной и А. И. Шлыгина [26] показано активирующее действие платины на палладий. Из полученных ими данных следует, что в смешанном Pd + Pt катализаторе на платиновой сетке, в котором палладий является основным компонентом, введение небольшого количества платины (из рисчета Pt: Pd = 1 : 14,9) вызывает резкое увеличение общей активности катализатора при гидрировании метилацетиленилкарбинола в 0,1 N растворе H_2SO_4 и при разложении перекиси водорода.

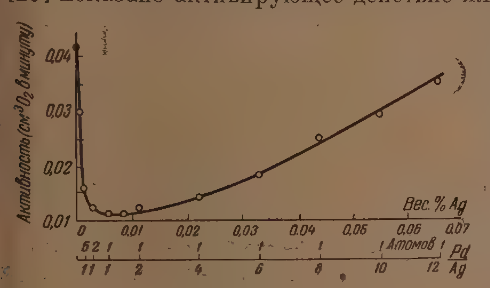


Рис. 5. Pd (0,00546%)+n вес.% Ag на $BaSO_4$. Каталазная активность при 25°C

Палладиево-серебряные адсорбционные катализаторы (табл. 3) по своим каталитическим характеристикам имеют много общего с платино-серебряными адсорбционными катализаторами. У них, как и у платиносеребряных катализаторов, наблюдается довольно резкое токсическое действие малых концентраций серебра на палладий. Причем этот максимум токсического действия серебра на палладий в катализаторах с 0,1 вес.% Pd + n вес.% Ag также отвечает простейшему стехиометрическому отношению Pd : Ag = 1 : 1.

У палладиево-серебряных катализаторов со значительно уменьшенной весовой концентрацией Pd (примерно в 20 раз) и серебра (примерно в 10 раз) на $BaSO_4$ (рис. 5), максимум токсического действия серебра на палладий соответствует также отношению числа атомов Pd : Ag = 1 : 1.

В противоположность системе Pd—Ag, в случае палладиево-золотых катализаторов на $BaSO_4$ при катализе перекиси водорода имеет место явно выраженное активирующее действие золота на палладий (рис. 6). Наблюдаемая активность Pd + Au катализаторов проходит через максимум, которому соответствует отношение атомов Pd : Au = 1 : 2.

Палладиево-золотые адсорбционные катализаторы служат характерным примером того, когда неактивный переменный компонент (Au), в смешанных (Pd + Au) катализаторах сильно увеличивает (в 9 раз) каталазную активность постоянного компонента (Pd).

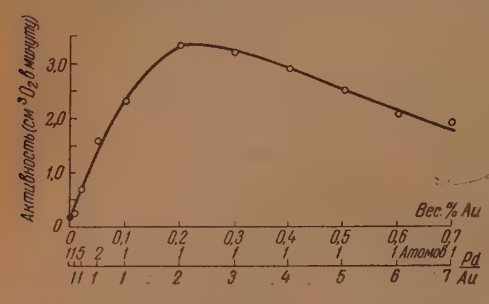


Рис. 6. Pd (0,0546%) + n вес.% Au на $BaSO_4$. Каталазная активность при 25°C

Характер взаимодействия Ag, Au, Pd с Pt (Pd) в платино-серебряных (Pt + Ag), платино-золотых (Pt + Au), палладиево-серебряных (Pd + Ag), палладиево-золотых (Pd + Au) и платино-палладиевых (Pt + Pd) смешанных адсорбционных катализаторах на сульфатах щелочно-земельных металлов при разложении перекиси водорода находится в зависимости от электронной структуры атомов перечисленных элементов, места их в периодической системе Д. И. Менделеева и природы носителей.

Серебро в основном состоянии имеет в 5s-положении (ячейке) один холостой (неспаренный) электрон. Платина имеет два холостых электрона (по электрону в 6s- и 5d-положении). Поэтому не исключена возможность, что в смешанных платино-серебряных адсорбционных катализаторах при определенных условиях возникает взаимодействие атомов платины и серебра с образованием электронных пар. Это может повлиять на снижение активности платино-серебряных катализаторов в каталитических процессах (с электронным механизмом).

Исходя из современного представления о строении дисперсных носителей [27], мы можем принять, что в одну миграционную ячейку носителя в процессе приготовления катализаторов попадают молекулы

Таблица 3

Pd (0,1 вес.%) + n вес. % Ag на $BaSO_4$. Каталазная активность при 25°
($c_{H_2O_2}$ = 0,2 моль·л$^{-1}$. Навеска катализатора = 0,2 г)

Содержание Pd и Ag в вес. %	Отношение числа атомов Pd к Ag		Аддитивная активность	Наблюдаемая активность
	Pd	Ag		
Pd (0,1)	Pd	—	12,000	12,000
Pd (0,1) + 0,0005Ag	200	1	12,000	12,000
Pd (0,1) + 0,005Ag	20	1	12,000	5,454
Pd (0,1) + 0,01Ag	10	1	12,000	3,333
Pd (0,1) + 0,033Ag	3	1	12,100	1,250
Pd (0,1) + 0,05Ag	2	1	12,340	0,714
Pd (0,1) + 0,08Ag	1	0,8	13,056	0,446
Pd (0,1) + 0,1Ag	1	1	14,500	0,345
Pd (0,1) + 0,2Ag	1	2	24,605	1,250
Pd (0,1) + 0,3Ag	1	3	39,576	5,000
Pd (0,1) + 0,4Ag	1	4	55,000	13,636
Pd (0,1) + 0,5Ag	1	5	64,000	25,000
Pd (0,1) + 0,6Ag	1	6	74,000	42,857
Pd (0,1) + 0,7Ag	1	7	80,182	75,000

платинохлористоводородной кислоты и молекулы светлобурого хлороплатината серебра $Ag_2[PtCl_6]$, образовавшегося при взаимодействии $AgNO_3$ и $H_2(PtCl_6)$. При восстановительном распаде (восстановление электролитическим водородом при 240°) указанных молекулярных структур происходило образование весьма подвижных атомов платины и серебра, которые, передвигаясь по поверхности носителя в пределах границ областей миграции, сближались между собой на достаточно малые, необходимые для возникновения взаимодействия расстояния. Возможное деформирующее воздействие носителя на атомы платины и серебра (или другие атомы) могло также оказывать положительное влияние на такое взаимодействие.

В связи с возможным взаимодействием атомов платины и серебра на поверхности носителя представляет интерес устойчивое сохранение одних и тех же концентраций серебра на носителе (равных или близких к 0,0275—0,055 вес.%), совпадающих с отношением атомов Pt : Ag = 2(1) : 1, при которых платино-серебряные катализаторы (это же можно отнести и к палладиево-серебряным катализаторам) в реакциях разложения перекиси водорода имеют исчезающе малую активность, а ингибиторное действие серебра становится (практически) наибольшим. В этом аспекте большее значение приобретают и данные по определению энергии активации реакции разложения перекиси водорода.

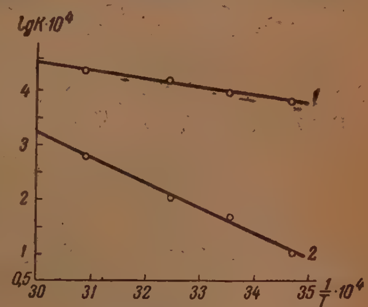


Рис. 7. Зависимость lg K от обратной температуры при каталазном действии (Pt) и (Pt+Ag), нанесенных на $BaSO_4$. *1* — 0,1% Pt; *2* — 0,1% Pt + 0,055% Ag

Расчет кажущейся энергии активации реакции разложения перекиси водорода с участием платино-серебряных катализаторов на сульфате бария показывает, что падение активности платино-серебряных катализаторов сопровождается значительным ростом энергии активации (рис. 7). Энергия активации возрастает с 6,6 ккал/моль, при участии 0,1 вес.% Pt на $BaSO_4$, до 21,5 ккал/моль, когда состав катализаторов (0,1 вес.% Pt + + 0,055 вес.% Ag на $BaSO_4$) отвечает отношению Pt: Ag = 1 : 1. При дальнейшем увеличении содержания серебра в носителях и росте активности катализаторов происходит падение энергии активации.

Подобного изменения энергии активации не наблюдается, когда в каталитическом процессе (разложение H_2O_2) принимают участие платино-палладиевые катализаторы, нанесенные на тот же носитель.

Для расчета кажущейся энергии активации были предприняты исследования активности катализаторов (катализ H_2O_2) при разных температурах от 15 до 50°. Термическое разложение 0,2 моль·$л^{-1}$ раствора H_2O_2 при 50° было на пределе чувствительности газометрической методики измерения. При более высоких температурах разложение раствора H_2O_2 становится значительным и при участии катализаторов может протекать с саморазогреванием.

Разложение перекиси водорода с участием рассматриваемых катализаторов (простых и смешанных) следовало уравнению первого порядка.

Изучение каталазной активности платино-серебряных адсорбционных катализаторов в широком интервале температур показывает, что приведенный на рис. 3 тип кривых устойчиво сохраняется при разложении перекиси водорода, хотя с увеличением температуры и наблюдается тенденция к снижению ингибиторного действия серебра на платину.

Важное значение имеют данные, полученные нами при исследовании магнитных свойств смешанных адсорбционных металлических катализаторов. Оказалось, что максимум ингибиторного действия серебра на

платину практически совпадает с наиболее сильным «тушением» парамагнетизма платины серебром *.

В адсорбционных катализаторах, содержащих палладий, взаимодействие между атомами палладия и атомами другого элемента, имеющего холостые электроны, будет затруднено, но, учитывая особенности электронного строения атома палладия, возможно. Поэтому в системах, в которых одним из активных компонентов является палладий, в зависимости от условий взаимодействия (индивидуальных свойств активных компонентов, носителя, среды, природы реакции) можно ожидать или эффекта активации, или снижения наблюдаемой активности катализаторов. Это, как показывают наши экспериментальные данные, и имеет место в действительности.

Так, в Pt + Pd катализаторах не наблюдается токсического действия палладия, аналогичного действию серебра в Pt + Ag катализаторах. Напротив, обнаруживается повышение активности катализаторов с увеличением концентрации палладия на $BaSO_4$. В Pd + Au катализаторах показателен эффект активации с максимумом при отношении атомов Pd : Au = 1 : 2. Для Pd + Ag катализаторов на $BaSO_4$ при катализе перекиси водорода интересен максимум токсического действия, совпадающий с простейшим стехиометрическим отношеним атомов палладия и серебра Pd : Ag = 1 : 1. При замене носителя сульфата бария на карбонат бария**, наблюдаемая каталазная активность Pd+Ag катализаторов возрастает с увеличением концентраций серебра, эффект токсического действия серебра отсутствует.

Такое двойственное поведение палладиево-серебряных катализаторов (Pd + Ag) даже при одном каталитическом процессе (разложение перекиси водорода), но, с изменением природы носителя, в иных условиях, находится, как мы указывали, в зависимости от электронного строения атома палладия. Внешняя электронная оболочка атомов палладия только-что достроена до 18 электронов, не стабилизировалась и далеко не устойчива. В связи с этим у атомов палладия может происходить при сравнительно небольшом возбуждении переход электрона из *d*-в *s*-положение. Такой переход поведет к возникновению холостых электронов у атомов палладия, изменению структуры внешней электронной оболочки и иному поведению (каталитическому действию) палладия в разбавленных слоях смешанных адсорбционных катализаторов при катализе процессов с электронным механизмом. Возбуждение атомов палладия (как и атомов других элементов) не исключено при поляризующем и деформирующем воздействии носителя, влияние которого на активные компоненты в разбавленных слоях адсорбционных катализаторов нельзя не учитывать.

Явно иное, сравнительно с серебром, каталитическое действие золота в платино-золотых и палладиево-золотых адсорбционных катализаторах может быть объяснено своеобразием его электронного строения, как элемента, на который оказывает влияние лантаноидное сжатие.

Золото среди элементов подгруппы меди занимает особое место. Находясь в 9-м ряду VI периода системы Д. И. Менделеева, золото в своем электронном строении отражает генезис лантаноидов. Оно в отличие от меди и серебра имеет заполненные 4*f*-ячейки, наряду с заполненными 3*d*- и 5*d*- ячейками. Описанное электронное строение золота сказывается на величине его радиуса атома (радиусы атомов серебра и золота равны 1,44 Å) и повышении сравнительно с серебром эффективного заряда ядра. Этим объясняется значительное возрастание у золота первого ионизационного потенциала в электрон-вольтах (9,25) по сравнению с ионизационным

* Экспериментальным данным, связанным с магнитными свойствами смешанных металлических адсорбционных катализаторов, мы посвящаем специальную работу.

** Активности адсорбционных катализаторов на карбонатах щелочно-земельных металлов посвящается отдельная работа.

потенциалом серебра (7,54), резкое падение у золота химической активности и значительное изменение других свойств.

Особенности в электронном строении атомов золота должны сказаться на степени легкости образования электронных пар при сближении атомов золота с атомами других активных компонентов, что, в свою очередь, должно оказать влияние на специфику каталитического действия золота в разбавленных слоях смешанных адсорбционных катализаторов при окислительно-восстановительных процессах.

Подводя итог проделанному анализу, укажем, что в изученных нами явлениях дезактивации и активации смешанных адсорбционных катализаторов наиболее общей и характерной чертой представляется то, что экстремумы — минимумы и максимумы — активности во всех случаях приходятся на простые стехиометрические обычно эквиатомные отношения компонентов.

Именно в области таких разведенных слоев наблюдаются все резкие отступления от аддитивности; дальше, при значительном избытке одного из компонентов, свойства смешанного катализатора все более приближаются к аддитивным отношениям (табл. 1). Это важное явление, которое трудно понять в рамках «кристаллических теорий катализа, находит естественное объяснение с позиции активности атомной фазы. Тезис об активности этой фазы при катализе, положенный в основу теории активных ансамблей, в результате накопленного материала, особенно после магнитных исследований разведенных адсорбционных слоев металлов [13—15], приобрел характер достоверного факта. Эквиатомные отношения при отравлении и активации в смешанных слоях, полученные в нашей работе, являются дальнейшим веским подтверждением атомной природы активных центров.

Вторым важным фактом, приведенным в нашем исследовании, является возможность практически полного уничтожения каталитической активности при взаимодействии двух каталитически очень активных компонентов, как, например, платины и серебра, палладия и серебра.

Наибольшее токсическое действие серебро оказывает на платину при разложении H_2O_2 в области тех слоев, где оно на $BaSO_4$ само неактивно (табл. 1) и где (согласно магнитным измерениям) оно наиболее атомизировано, состоя практически целиком из отдельных атомов. В то время как наиболее каталазно-активной структурой в случае платины является одноатомный ансамбль [3] (Pt_1), серебро на большинстве носителей проявляет активность в виде более сложных группировок (Ag_2, Ag_4 и др.) [15,18].

Таким образом, не обладая само каталазной активностью на $BaSO_4$, атомное серебро (Ag_1) способно почти целиком уничтожать активность платиновых центров:

$$\underset{\text{активны}}{(Pt_1)} + \underset{\text{не активны}}{(Ag_1)} \rightarrow \underset{\text{не активны}}{(PtAg)}$$

Но и в более концентрированных слоях, где серебро уже активно, оно в большинстве случаев не добавляет свою активность к платине, а наоборот, снижает ее (см. табл. 1). Следовательно, дезактивация атома Pt атомом Ag, повидимому, имеет место и в более концентрированных слоях.

В меньшей степени также процесс атомной дезактивации

$$\underset{\text{активны}}{(Pt)} + \underset{\text{не активны}}{(Au)} \rightarrow \underset{\text{менее активны}}{(PdAu)}$$

имеет место при взаимодействии платины и золота в адсорбционном слое.

Весьма сильная атомная дезактивация имеет место для палладия и серебра:

$$\underset{\text{активны}}{(Pd)} + \underset{\text{не активны}}{(Ag)} \rightarrow \underset{\text{не активны}}{(PdAg)}$$

Обратное явление атомной активации показывает система палладий — золото:

$$\underset{\text{активны}}{(Pd)} + \underset{\text{не активны}}{(Au_2)} \rightarrow \underset{\text{сильно активны}}{(PdAu_2)}$$

В противоположность описанным случаям взаимодействие атома платины и палладия в адсорбционных слоях ведет к почти аддитивному соотношению активности:

$$\underset{\text{более активны}}{(Pt)} + \underset{\text{менее активны}}{(Pd)} \rightarrow \underset{\text{суммарно активны}}{(PtPd)}$$

Интересно сопоставить результаты, полученные при катализе H_2O_2, с данными по активности тех же катализаторов при одинаковых условиях, но на примере реакций восстановления.

Автор выражает благодарность проф. Н. И. Кобозеву за интерес и внимание к выполненной работе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена каталитическая активность платино-серебряных, платино-золотых, палладиево-серебряных, палладиево-золотых и платино-палладиевых адсорбционных катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов при разложении перекиси водорода.

2. Между атомами металлов, входящими в состав смешанных адсорбционных катализаторов, протекает взаимодействие. Характер этого взаимодействия определяется электронным строением атомов, местом соответствующих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева и природой носителей.

3. Максимальная или практически затухающая каталитическая активность катализаторов падает на простейшие стехиометрические отношения атомов металлов (1 : 1, 1 : 2) на поверхности носителя.

4. Наиболее интенсивное токсическое действие оказывает серебро на платину и палладий. Концентрации серебра (0,0275—0,055 вес. %) в носителе, на которые падает максимум его токсического действия на платину и палладий, устойчиво сохраняются.

Максимум токсического действия серебра на платину и палладий при разложении перекиси водорода совпадает, практически, с отношением Pt(Pd) : Ag = 1 : 1.

5. Падение активности платино-серебряных катализаторов при разложении перекиси водорода сопровождается значительным ростом энергии активации. Энергия активации возрастает с 6,6 ккал/моль, при участии 0,1 вес. % Pt на $BaSO_4$, до 21,5 ккал/моль, когда состав катализаторов (0,1 вес. % Pt + 0,055 вес. % Ag на $BaSO_4$) отвечает отношению Pt : Ag = 1 : 1.

6. Золото, как переменный компонент в платино-золотых и палладиево-золотых адсорбционных катализаторах, обладает явно иным каталитическим действием, чем серебро. Эффект сравнительно небольшого токсического действия золота имеет место только в платино-золотых катализаторах. В палладиево-золотых катализаторах увеличение концентрации золота в носителях оказывает положительное влияние на общую активность, причем наибольшее активирующее действие золота падает на отношение атомов Pd : Au = 1 : 2.

Ярославский технологический институт

Поступила 29.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев и Л. Л. Клячко-Гурвич, Журн. физ. химии, 13, 27, 1939.
2. А. Ф. Фрост и Ю. П. Лапин, Вестн. Моск. ун-та, № 1, 95, 1946.
3. Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, 23, 4, 388, 1949.
4. В. М. Грязнов, Ю. П. Симанов, Л. К. Усова и А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, № 5, 79, 1949.
5. В. И. Оборин и Н. В. Лебедева, Журн. физ. химии, 21, 459, 1947.
6. В. М. Грязнов, В. В. Коробов и А. Ф. Фрост, ДАН, 48, 360, 1945.
7. В. И. Оборин, Журн. химии, 24, 471, 1952.
8. Л. А. Николаев и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 20, 139, 1946; 19, 529, 1945; ДАН, 55, 335, 1947.
9. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 19, 48, 1945.
10. Т. А. Поспелова, И. Я. Шляпинтох, Н. И. Кобозев и Л. А. Николаев, Журн. физ. химии, 21, 65, 1947.
11. Е. Н. Мартинсон и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 21, 85, 1947.
12. В. И. Шехобалова, И. Н. Крылова и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 703, 1952.
13. В. Б. Евдокимов и Н. И. Кобозев, Журн. физ.химии, 28, 362, 1954.
14. В. Б. Евдокимов, И. Н. Озерецковский и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 135, 1952.
15. Н. И. Кобозев, В. Б. Евдокимов, И. А. Зубович, А. Н. Мальцев, Журн. физ. химии, 26, 1349, 1952.
16. В. Б. Евдокимов и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 28, 362, 1954.
17. В. Б. Евдокимов, Диссертация, МГУ, 1954.
18. И. А. Зубович, Диссертация, МГУ, 1945.
19. Н. И. Кобозев и И. А. Зубович, ДАН, 52, 131, 1946.
20. И. А. Зубович и Н. И. Кобозев, Биохимия, 16, 12, 1951.
21. И. А. Зубович, Сообщения о научных работах Менделеевского об-ва, вып. 4, 1951; вып. 3, 1954.
22. В. А. Шушунов и К. Г. Федякова, Журн. физ. химии, 23, 936, 1949.
23. П. П. Веймарн, Записки Горного института, 1, 94, 239, 313, 1908.
24. И. С. Телетов и Д. Н. Грицан, Записки Харьковского сельхоз. ин-та, 21—22, 47, 1939.
25. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько и Е. И. Волкова, ДАН, 92, 109, 1953.
26. Б. М. Лопатухина и А. И. Шлыгин, Изв. АН Казахской ССР, серия хим., вып. 4, 60, 1951.
27. Н. И. Кобозев и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, 23, 1483, 1949.

ОТ РЕДАКЦИИ

Редакция Журнала физической химии начинает с этого номера публикацию материалов по вопросам методики и техники физико-химического исследования. В этот раздел будут входить статьи и заметки научно-методического характера, краткие описания оригинальной лабораторной аппаратуры и установок преимущественно не фабричного производства, приспособления к типовым приборам, измерительные устройства и т. п.

Редакция полагает, что помещение материалов подобного рода во многом будет способствовать совершенствованию приемов исследования и обмену опытом среди физико-химиков экспериментаторов.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ПРИБОР ДЛЯ ГРАФИЧЕСКОГО ПОСТРОЕНИЯ ПРОИЗВОДНОЙ ФУНКЦИИ

К. В. Чмутов и В. Е. Ермишин

В физико-химическом исследовании, например в области кинетики химических реакций, измерениях дифференциальных теплот, вычислении дифференциальных структурных кривых и т. п., при математической обработке результатов часто приходится прибегать к графическому дифференцированию. Построение производной функции по точкам является довольно кропотливой операцией.

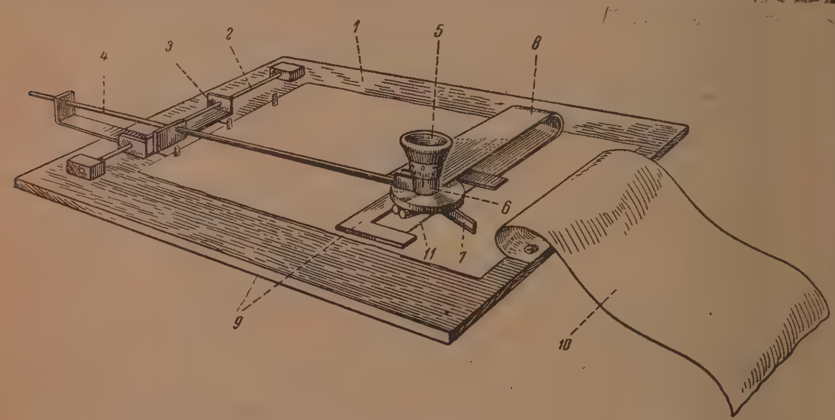


Рис. 1. Общий вид прибора. *1* — основная доска, *2*, *4* — рейки; *3* — каретка; *5* — головка; *6* — муфта; *7* — ножи; *8* — скоба; *9* —рамка; *10* — верхний лист бумаги (отогнут); *11* — шнурок

В настоящей статье описывается устройство прибора, позволяющего быстро получить графическое изображение производной функции, представленной в виде кривой в прямоугольной системе координат. Предлагаемый прибор при последовательном обходе любого числа точек графика заданной функции $y = f(x)$ регистрирует численное значение производной в каждой точке кривой, причем по этим значениям автоматически строится новый график $dy/dx = f(x)$.

Прибор (рис. 1) состоит из основной доски *1*, на левом краю которой укреплена рейка *2*. Вдоль рейки скользит каретка *3*, несущая рейку *4*, которая может передвигаться в направлении, перпендикулярном рейке *2*. Таким образом осуществляется перемещение регистрирующей головки *5* в плоскости чертежа по осям координат. Головка *5* представляет собой трубку с фланцем, свободно вращающуюся в муфте *6*

К фланцу трубки по его диаметру прикреплены два ножа *7*, назначение которых будет ясно из дальнейшего описания.

Головка имеет оптическое приспособление, позволяющее устанавливать ножи в положение касательной в данной точке исследуемой кривой. С этой целью к фланцу трубки приклеены два отрезка стеклянной палочки диаметром 1,5—2 мм (*1*, рис. 2), которые можно рассматривать в лупу *2*, укрепленную на верхнем конце трубки. Оси палочек перпендикулярны линии ножей *3*.

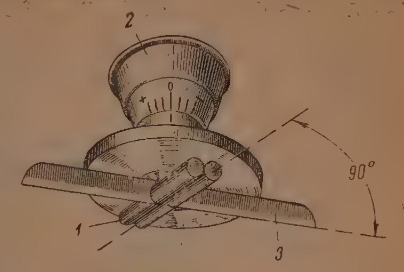


Рис. 2. Регистрирующая головка. *1* — стеклянные палочки, *2*—лупа, *3* — ножи

Оптическая система из двух цилиндрических линз (двух стеклянных палочек) позволяет точно фиксировать положение, при котором линия взаимного касания палочек перпендикулярна отрезку кривой, рассматриваемому через эти «линзы». На рис. 3 дано изображение части кривой при двух положениях оптической системы: *1* — линия касания палочек не перпендикулярна к кривой в данной точке (изображение разорвано) и *2* — линия касания перпендикулярна к отрезку кривой в данной точке (изображения отрезков кривой сливаются друг с другом).

Таким образом, передвигая координатные рейки и вращая головку, установленную на изображение кривой, можно регистрировать угол наклона касательной в каждой ее точке. Заметим, что при слишком толстых палочках захватывается слишком большой участок кривой, что затрудняет точное совмещение отрезков. Слишком тонкие палочки требуют выполнения кривой прецизионной тонкой линией и хорошей оптической системы.

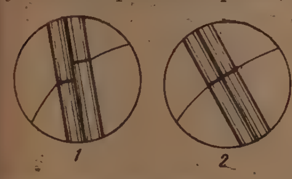


Рис. 3. Изображение кривой в цилиндрических линзах. *1* — изображение разорвано; *2*— изображения сливаются

Для графической отметки значения величин тангенса угла наклона касательной в данной точке кривой служит следующее приспособление. На конце рейки *4* (рис. 1) жестко укреплена скоба *8*, несущая на себе плоскую рамку *9*, располагаемую под листом бумаги *10*, на котором изображена анализируемая функция. В вырезе рамки натянут шнурок *11*, пропитанный штемпельной краской. Из схемы (рис.4) можно видеть, что точка A, отвечающая пересечению линии ножей с линией шнурка, находится от оси $x - x$ на расстоянии h, численно равном значению $\operatorname{tg}\alpha$. Максимальное значение $\operatorname{tg}\alpha$ для данного образца прибора будет определяться длиной ножей, шнурка и расстоянием центра регистрирующей головки от шнурка.

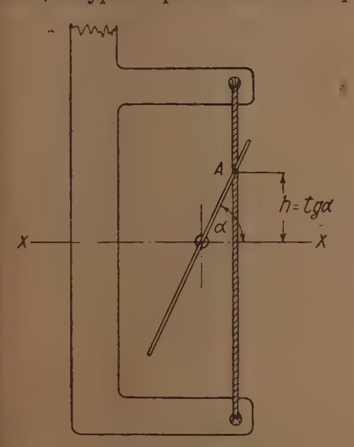


Рис. 4. Схема действия печатающего устройства

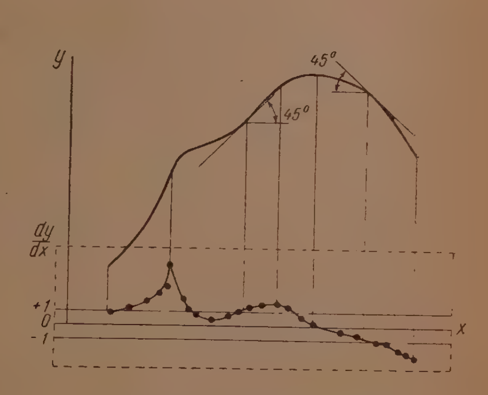


Рис. 5. Пример графического дифференцирования произвольной кривой

При надавливании на установленную головку нож нажимает сквозь верхний лист бумаги на шнурок и производит точечный отпечаток на нижнем листе бумаги, подложенном под рамку. Для того чтобы отсчет значений тангенсов углов производился всегда от одной оси, нижний лист бумаги укрепляется при помощи шипов на каретке *3* (рис. 1) и может двигаться с нею только вверх и вниз.

Прием графического построения производной состоит в следующем. Нижний лист бумаги укрепляется на шипах каретки. Верхний лист с изображением кривой вводится между регистрирующей головкой и рамкой и укрепляется с правой стороны доски. При горизонтальном положении ножей делают отметки оси абсцисс с левой и правой сторон нижнего листа $\text{tg}\alpha = 0$. Таким же образом делают калибровочные отметки при положении ножей в 45° к горизонтали ($\text{tg}\alpha = +1$ и -1) и, если нужно, отметки для других значений углов.

После этого обходят исследуемую кривую, устанавливая головку в желаемой точке и нажимая на ножи. Особенно часто нужно делать отметки в местах большой кривизны. Наличие двух ножей позволяет обходить фигуры с замкнутыми контурами. По окончании обхода вынимают нижний лист, проводят калибровочные линии и соединяют линией полученные точки кривой производной.

Пример графического дифференцирования произвольной кривой изображен на рис. 5, причем на графике совмещены изображения исходной кривой и ее производной (в пунктирной рамке).

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
11. II.1955

ДИСКУССИЯ

ОБ УРАВНЕНИИ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ДЛЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

А. А. Жуховицкий

В статье Д. П. Тимофеева [1] обсуждаются экспериментальные данные автора по кинетике адсорбции бензола на активном угле. Автор полагает, что им реализован случай, когда кинетика не определяется ни внешней, ни внутренней диффузией, ни самим актом адсорбции, а «скоростью подвода» вещества к углю.

Ясно, однако, что внешняя диффузия (массопередача) к телу из потока газоносителя и описывает подвод вещества. Именно поэтому кинетический коэффициент зависит от скорости потока. Вводить наряду с внешней диффузией «подвод» так же не имеет смысла, как добавлять к внешней теплопередаче, например к трубам, фактор «подвода тепла».

Подводом вещества автор называет количество его, поступающее в единицу времени к слою адсорбента в одно зерно из-за наличия скорости потока.

Из того факта, что прирост адсорбированного количества в единицу времени в начале опыта близок к этому подводу, автор делает вывод, что скорость адсорбции бесконечно велика. Ясно, однако, что из-за диффузии прирост адсорбированного количества в принципе может быть, в особенности при малых скоростях, больше подвода.

Какой же смысл имеет близость экспериментально измеренного Д. П. Тимофеевым прироста адсорбции и подвода вещества? Поскольку прирост адсорбции (определяемый кинетическим коэффициентом) пропорционален корню из скорости, а подвод — скорости, то эти величины могут совпасть лишь случайно при одном значении скорости.

Совпадение этих величин в значительном интервале скоростей возможно лишь в результате методической ошибки. Вообще если кинетический опыт приводит лишь к выводу о равенстве подвода и прироста и не позволяет вычислить истинную кинетику, то это означает, что его постановка содержит какие-либо методические недочеты.

В работе Д. П. Тимофеева нет деталей постановки эксперимента.

Однако поскольку воздух пропускался лишь краткие промежутки времени (0,5—2 мин.), а остановка для измерения была соизмерима с этим временем, то, повидимому, в приборе осуществлялась возможность поглощения всего подведенного вещества.

Отмечу, что критерием правильности постановки опыта может быть зависимость кинетического коэффициента от скорости. В очень большом числе измерений многих авторов этот коэффициент при рассматриваемых скоростях оказывался пропорциональным корню из скорости (для случая внешней массопередачи) или не зависящим от скорости (для случая внутренней диффузии). Что касается вопроса о лимитирующей роли внешней диффузии в кинетике адсорбции одного вещества типа бензола на угле, то вряд ли в настоящее время здесь могут быть какие-либо сомнения.

Следует отметить, что в статье Д. П. Тимофеева содержится и полезный материал. Так, в ней дано решение уравнения внешнедиффузионной кинетики адсорбции для случая изотермы Дубинина — Радушкевича.

Поступило
24.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Тимофеев, Журн. физ. химии, 27, 1642, 1953.

ОТВЕТ НА ПИСЬМО А. А. ЖУХОВИЦКОГО ПО ПОВОДУ МОЕЙ СТАТЬИ «ОБ УРАВНЕНИИ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ДЛЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ»

Д. П. Тимофеев

Замечания А.А. Жуховицкого [1] по поводу моей статьи [2] группируются вокруг трех вопросов: 1) о методических недочетах в постановке опытов, 2) о равнозначности понятий подвода и внешней диффузии и 3) о зависимости скорости адсорбции от скорости потока.

По первому вопросу А. А. Жуховицкий пишет следующее: ... «если кинетический опыт... не позволяет вычислить истинную кинетику, то это означает, что его постановка содержит какие-либо методические недочеты. В работе Д. П. Тимофеева нет деталей постановки эксперимента... и т. д.», т. е. А. А. Жуховицкий высказывает сомнения в правильности методики, принятой мной при проведении опытов.

По странному недоразумению, возникшему, повидимому, из-за недостаточно четкой формулировки мною цели работы, в качестве возражения выдвигается то, что составляет предмет обсуждения в статье. Цель статьи именно и заключалась в том, чтобы показать, что опытам со слоем угля в одно зерно вообще присущи методические недочеты.

Один из методов исследования кинетики адсорбции, как известно, заключается в том, что через слой сорбента толщиной в одно зерно пропускают газовоздушную смесь и через определенные промежутки времени измеряют приращение адсорбции. При этом обычно полагают, что измеряемая в опыте скорость адсорбции (da/dt) определяется скоростью внешней и внутренней диффузии. В частности, в схеме внешней диффузии — как лимитирующей стадии скорости адсорбции — уравнение кинетики адсорбции применяется в виде:

$$\frac{da}{dt} = \beta (c_0 - c),$$

где β — кинетический коэффициент, c_0 — концентрация в потоке и c — равновесная концентрация у поверхности зерен.

Однако написанное уравнение справедливо лишь при соблюдении двух условий: 1) концентрация в ядре потока остается неизменной в опыте и 2) адсорбированное вещество равномерно распределено по всему объему зерна. В действительности ни одно из этих условий не выполняется. Анализ экспериментальных данных показывает, что концентрация в ядре потока в начальной стадии процесса существенно понижается. В этом нетрудно убедиться, сопоставив количества поступающего вещества и выходящего из слоя.

Таким образом, слой угля в одно зерно в известном смысле играет роль шихты, и при малых скоростях потока и не очень крупном зернении угля прирост величины адсорбции (da/dt) в начальной стадии лимитируется не действительной скоростью адсорбции, определяемой внешней и внутренней диффузией, а скоростью подвода вещества. В статье рассмотрен предельный случай при допущении бесконечно быстро протекающей внешней и внутренней диффузии, т. е. случай, когда приращение адсорбции определяется только подводом вещества. Решение уравнения, приведенное в работе, имеет лишь формальное сходство со случаем внешнедиффузионной кинетики.

По второму вопросу в заметке А. А. Жуховицкого написано: «Ясно, что внешняя диффузия (массопередача) к телу из потока газоносителя и описывает подвод вещества... Вводить наряду с внешней диффузией «подвод»... не имеет смысла ...» и т. д.

И далее: «Подводом вещества автор называет количество его, поступающее в единицу времени к слою адсорбента...»

Вполне очевидно, что здесь смешиваются два понятия: подвод вещества в слое и подвод вещества к слою. В первом случае речь идет о подводе вещества в слое за счет диффузии к зернам сорбента, во втором случае имеется в виду принудительный подвод вещества в слой с потоком. Разумеется, что в первом случае подвод и внешняя диффузия — одно и то же. В моей статье термин «подвод вещества» употребляется во втором его значении, что отмечает и сам А. А. Жуховицкий.

Замечание о зависимости скорости адсорбции от скорости потока сформулировано А. А. Жуховицким следующим образом: «Отмечу, что критерием правильности поста-

новки опыта может быть зависимость кинетического коэффициента от скорости. В очень большом числе измерений многих авторов этот коэффициент оказывался пропорциональным корню из скорости (для случая внешней массопередачи) или не зависящим от скорости (для случая внутренней диффузии)».

Вряд ли можно признать такую постановку вопроса правильной. Из формулировки А. А. Жуховицкого следует, что если кинетический коэффициент, найденный из опыта, пропорционален корню из скорости, то, следовательно, опыт поставлен правильно, и процесс управляется внешней диффузией. При обычно применяемом способе определения кинетических коэффициентов по начальным участкам кинетических кривых зависимость кинетического коэффициента от скорости, близкая к корню, может быть получена в результате наложения ряда других причин, от которых зависит прирост адсорбции (неоднородность слоя, подвод вещества к слою, скорость внутренней диффузии и т. д.). Поэтому зависимость кинетического коэффициента от скорости потока, находимая из опыта, не может служить критерием правильности постановки опыта.

Следует также отметить, что упомянутый способ определения кинетических коэффициентов не является достаточно точным и объективным. При разных скоростях потока за одно и то же время достигаются различные величины адсорбции, для которых равновесные концентрации у поверхности зерен различны. Пренебрежение ими по сравнению с поступающей концентрацией ведет к занижению значений кинетических коэффициентов, причем в большей степени для больших скоростей. В результате найденная из опыта зависимость кинетического коэффициента от скорости потока является более слабой, чем она есть на самом деле.

Далее, А. А. Жуховицкий не совсем прав, утверждая, что зависимость кинетического коэффициента от скорости проверялась в большом числе измерений многих авторов. Для случая адсорбции паров на активных углях правильнее было бы сказать обратное, а именно то, что зависимость кинетического коэффициента от скорости проверялась в очень небольшом числе работ, причем методика этой проверки в ряде случаев оставляет желать лучшего. Что же касается зависимости кинетического коэффициента от скорости, вытекающей из теории для случая внешней или внутренней диффузии, то она не подлежит сомнению, если выполняются дополнительные условия, при которых были получены решения соответствующих уравнений диффузии.

Поступила
22.1.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий, Журн. физ. химии, 29, 933, 1955.
2. Д. П. Тимофеев. Журн. физ. химии, 27, 1642, 1953.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ПО ПОВОДУ СТРУКТУРЫ ОДНОФТОРИСТОЙ МЕДИ

И. Г. Рысс

В 1933 г. Эберт и Войтинек [1] описали получение однофтористой меди действием смеси фтора с хлором или четыреххлористым углеродом на нагретую до 350° компактную медь; слой однофтористой меди лежал непосредственно на меди и мог быть отделен от нее, но содержал примесь CuF_2. Исследование методом порошков структуры полученного вещества, химический состав которого не определялся, привело авторов к выводу, что оно кристаллизуется по типу сфалерита; найденная ими постоянная решетки (a = = 4,255 Å) приводит к аномально высокому значению вычисленной плотности (7,07 г/см³).

Однако возможность устойчивого существования однофтористой меди кажется невероятной в связи с изложенными ниже соображениями.

Как известно, ион $Cu^{\cdot}$ неустойчив в растворе; по последним данным [2] для процесса

$$2Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu_{крист},$$

$\Delta F^{\circ}_{298} = -8470$ кал. В связи с этим в контакте с раствором могут устойчиво существовать только трудно растворимые соединения одновалентной меди или те, в которых медь очень прочно связана во внутренней сфере комплекса. Учитывая значительное сходство свойств ионов одновалентной меди и серебра и высокую растворимость AgF, следует предположить, что и CuF должна быть очень хорошо растворима и, следовательно, совершенно неустойчива. Для процесса:

$$2CuF_{крист} = CuF_{2\,крист} + Cu_{крист},$$

$$\Delta F^{0}_{298} = -8470 - RT\ \ln\ (a_1^2 / a_2),$$

где через a_1 и a_2 обозначены активности насыщенных безводными CuF и CuF_2 растворов. Так как растворимость CuF должна быть высокой, а растворимость CuF_2 низка (4,7 г на 100 г воды при 20°, донная фаза $CuF_2 \cdot 2H_2O$ [3]; Картер [4] нашел еще меньшую величину — 0,75 г/л при 25°), то второй член выражения ΔF также должен быть резко отрицательным. В точном расчете следовало бы учесть и свободную энергию гидратации CuF_2, которая неизвестна; легкость обезвоживания $CuF_2 \cdot 2H_2O$ [5] указывает, однако, что эта величина незначительна и не может изменить вывода о термодинамической неустойчивости CuF.

По опытным данным Вартенберга [3], образующийся при сплавлении CuF_2 с медью сплав, плавящийся при 850—900° и содержащий значительные количества CuF, полностью разлагается на медь и CuF_2 в течение суток при комнатной температуре. Следовательно, однофтористая медь может существовать только при высокой температуре, а на холоду оказывается термодинамически и кинетически неустойчивой.

Каков же был состав вещества, полученного и исследованного Эбертом и Войтинеком? При наличии примеси влаги или кислорода могла образовываться закись меди. Действительно, постоянная решетки куприта, содержащего 2 молекулы в элементарной ячейке, равна [6] 4,26 Å, а расстояние Cu — O равно 1,84 Å. Эти данные практически совпадают с найденными Эбертом и Войтинеком для «однофтористой меди» (a = = 4,255 Å, Cu — F = 1,84 Å, 4 молекулы в элементарной ячейке). Эти авторы доказали лишь, что исследованное ими вещество не кристаллизуется по типу хлористого натрия, но не привели каких-либо доказательств того, что оно действительно имеет структуру сфалерита. Повидимому, они исходили из аналогии с прочими галогенидами одновалентной меди; возможность структуры куприта и не могла ими рассматриваться, так как она стехиометрически невозможна для принятого ими состава вещества.

В связи с высказанным выше следует с осторожностью отнестись и к вычисленному Б. Ф. Ормонтом ([6], стр. 165 и 168) из данных Эберта и Войтинека значению радиуса иона одновалентной меди.

Днепропетровский институт инженеров
железнодорожного транспорта
им. Л. М. Кагановича
Кафедра химии

Поступило
14.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Ebert, H. Woitinek, Zs. anorg. allg. Chem., **210**, 269, 1933.
2. Selected Values of Chem. Thermodyn. Properties, Nat. Bur. of Stand. 1952.
3. H. Wartenberg, Zs. anorg. allg. Chem., **241**, 381, 1939.
4. R. H. Carter, Ind. Eng. Chem., **20**, 1195, 1927.
5. W. Biltz, E. Rahlfs, Zs. anorg. allg. Chem., **166**, 351, 1927.
6. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Гостехтеорет, 1950.

О МЕТОДАХ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ В РЯДАХ ПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М. Х. Карапетьянц

1

Пусть G — некоторое физическое или термодинамическое свойство вещества, которое характеризуется тем, что для двух рядов I и II родственных соединений, сопоставляемых в одинаковых условиях, существует зависимость

$$G_{II} \approx A\,G_{I} + B. \tag{1}$$

Это приближенное уравнение, на возможность широкого применения которого было обращено внимание в [1], будет справедливо в случаях, когда характер изменения G в обоих рядах подобен, т. е. выражается аналогичным соотношением

$$G \approx \varphi(g), \tag{2}$$

где g — некоторое свойство частиц, из которых состоит данное вещество, или же свойство тех их составных частей, которыми одна частица отличается от другой. Это соображение иллюстрируется рис. 1* и 2 на одном частном примере.

Рис. 1. Зависимость стандартной теплоты образования некоторых соединений цинка, кадмия и ртути (в ккал/моль) при $t = 25°$ С от порядкового номера элемента

Разумеется, соотношение (2) только в том случае может служить обоснованием (1), если оно является столь же точным, как и (1). Другими словами, хотя уравнение (1) вытекает из (2) при любых свойствах g, однако только при определенных свойствах уравнение (2) ф а к т и ч е с к и можно положить в основу (1).

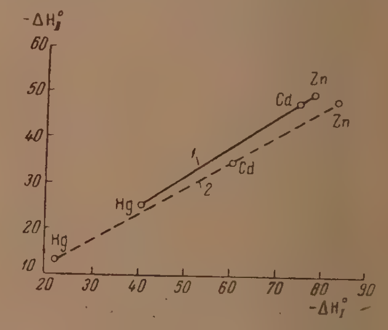


Рис. 2. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования: 1 — бромидов (ΔH^0_{I}) и иодидов (ΔH^0_{II}) цинка, кадмия и ртути и 2 — их окислов (ΔH^0_{I}) и сульфидов (ΔH^0_{II}) при t=25°C в ккал/моль

Уравнение (1) является достаточно общим; пользуясь, им, вероятно, можно описат с различной степенью точности многие и при этом самые разнообразные свойств (для некоторых из них, очевидно, $A = 1$ или $B = 0$).

* Данные, положенные в основу этого и последующих чертежей, заимствован из справочной и журнальной литературы.

Автором в настоящее время выявлено около сорока свойств, для которых применимо уравнение (1). В это число входят как свойства, перечисленные в [1], так и многие другие (в том числе температуры плавления, твердость, коэффициенты объемного расширения, парциальные мольные теплоемкости, свободные энергии сольва-

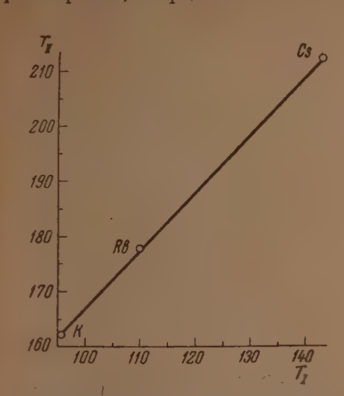


Рис. 3. Взаимосвязь между температурами перехода из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное состояние для MeD_2AsO_4 (T_{II}) и MeH_2AsO_4 (T_I) при $P = 1$ атм (в° K)

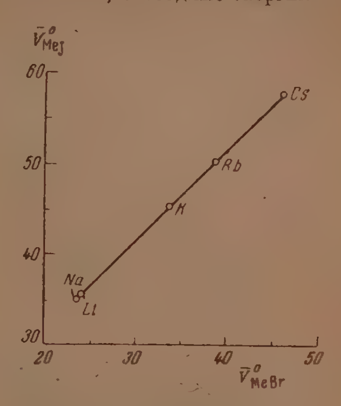


Рис. 4. Взаимосвязь между парциальными мольными объемами иодидов и бромидов элементов основной подгруппы первой группы периодической системы в мл/моль при $t = 25°$ C

тации, потенциалы возбуждения); некоторые из этих свойств представлены на рис. 3—6. Указанное количество можно увеличить, однако в общем оно ограничено, и, повидимому, не столько рамками применения уравнения (1), сколько влиянием привходящих причин, а также недостатком необходимых экспериментальных данных.

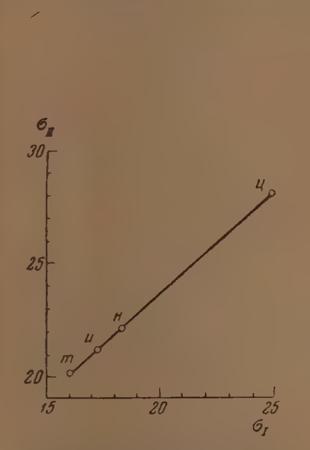


Рис. 5. Взаимосвязь между поверхностным натяжением $C_5H_{11}NH_2$ (σ_{II}) и C_6H_{14} (σ_I) при $t = 20°$ C (в дин/см²) (н—норм., и—изо-, т—третичн., ц-цикло — ($C_5H_9NH_2$, C_6H_{12})

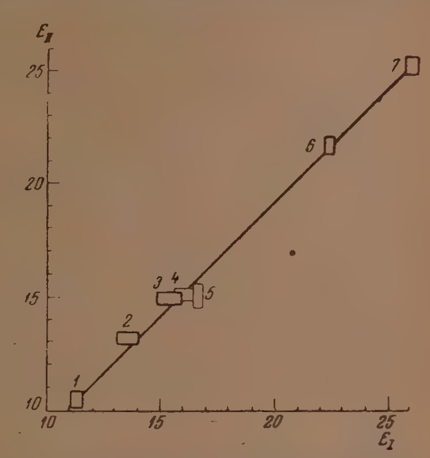


Рис. 6. Взаимосвязь между потенциалами появления осколков бромистого метила (E_{II}) и хлористого метила (E_I)(eV) Продукты диссоциации: *1* — CH_3X^+; *2* — $CH_3^+ + X$; *3* — $CH_2^+ + HX$; *4* — $CH_2 + HX^+$; *5* — $CH_3 + X^+$; *6* — $CH^+ + 2H + X$; *7* — $C^+ + 3H + X$ (основание и высота прямоугольника соответствуют погрешности опыта)

Точность расчета по уравнению (1) при прочих равных условиях зависит от степени подобия веществ в сопоставляемых рядах. Ее можно повысить, если рассматривать соединения, отличающиеся друг от друга в основном только одним свойством *g*. Так, хорошие результаты сопоставления на рис. 3 и 5 обусловлены тем,

что в первом случае в каждой паре соединения имеют одинаковую структуру и характер связи и отличаются только по изотопному составу; во втором же примере — в пределах каждого ряда вещества отличаются в основном строением. При группировании нескольких веществ в один ряд руководствоваться необходимостью почти полного исключения влияния всех свойств, кроме одного, следует лишь в тех случаях, когда рассматриваемое свойство известно с высокой точностью, что наблюдается в сравнительно немногих случаях. Ясно также, что это требование несколько по-разному должно конкретизироваться для кристаллов (где важно различие и в форме, и в структуре, и в характере связи, и в степени дисперсности и т. д.) и, скажем, для газов. Кроме того, если для твердых веществ внешние условия (P, T), как правило, не играют существенной роли, то для жидкостей и, особенно, для газов дело обстоит иначе.

Дискретное расположение точек на $G_{II} - G_I$ — прямой может иметь различный характер. Так, если данное свойство G' связано с другим свойством G экспотенциальной зависимостью, причем для последнего справедливо уравнение (1), то очевидно, оно будет справедливо и для свойства G', но в виде уравнения

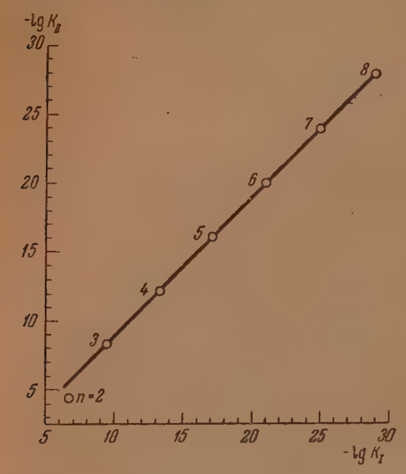


Рис. 7. Взаимосвязь между логарифмами констант равновесия образования некоторых н-алканов($-\lg K_{II}$) и 1-алкенов ($-\lg K_I$) при $T=800°$ K (n—число атомов углерода)

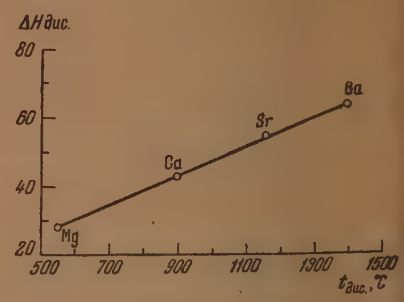


Рис. 8. Взаимосвязь между теплотой диссоциации (ккал/моль) и температурой диссоциации (°C) карбонатов элементов основной подгруппы второй группы периодической системы элементов при $P = 1$ атм

$$\lg G'_{II} \approx A \lg G'_I + B. \tag{3}$$

В качестве примера уравнения (3) можно указать на соотношение

$$\lg K_{II} \approx A \lg K'_I + B, \tag{4}$$

где K_I и K_{II} — константы равновесия реакций образования в двух рядах подобных соединений при $T = \text{const}$ (см., например, рис. 7). Действительно, с одной стороны, уравнение (1) применимо для расчета теплот образования ΔH подобных соединений, а, с другой стороны, связь между K и ΔH выражается уравнением

$$K \approx ae^{-\Delta H / RT}. \tag{5}$$

Очевидно, последнее уравнение можно рассматривать как частный случай соотношения

$$G' \approx ae^{-G/RT}. \tag{6}$$

Уравнение, тождественное (4), применимо к расчету произведения растворимости, а аналогичные ему — для константы скорости некоторых реакций и т. д.

2

Если характер закономерного изменения двух разных свойств G_m и G_n одного ряда соединений совпадает, то будет соблюдаться уравнение

$$G_m \approx AG_n + B. \tag{7}$$

Оно применимо в тех случаях, когда для G_m и G_n величины g будут одинаковыми или их зависимость от g будет подобной или g будут связаны между собой линейным соотношением *, или G_m и G_n будут аддитивными свойствами, например, в гомологических рядах и т. д.

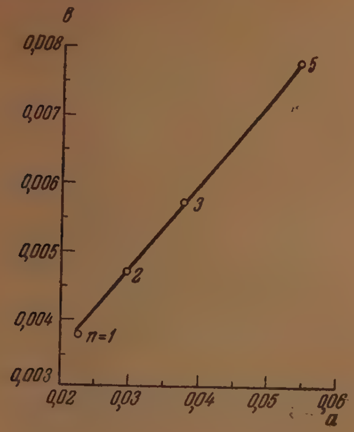


Рис. 9. Взаимосвязь между постоянными ван-дер-Ваальса a и b некоторых формиатов $HCOOC_nH_{2n+1}$

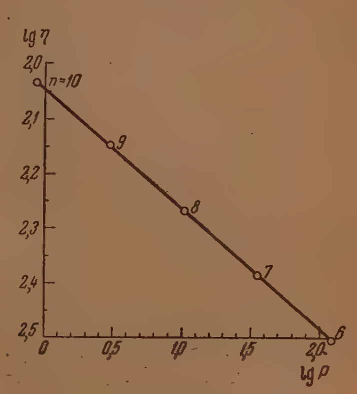


Рис. 10. Взаимосвязь между логарифмами вязкости (пуазы) и давления (мм. рт. ст.) насыщенного пара некоторых н-алканов при $t = 20°$ С (n — число атомов углерода)

К уравнениям типа (7) можно отнести, в частности, и уравнения

$$\Delta Z_T^0 \approx A \Delta H_T^0 + B, \quad (8)$$

$$U \approx A \Delta H + B, \quad (9)$$

$$S_T^0 \approx A (C_P)_T + B, \quad (10)$$

$$P_{кр} \approx A T_{кр} + B, \quad (11)$$

ранее предложенные автором для приближенного вычисления соответственно изобарных потенциалов ΔZ_T^0 и теплот образования ΔH_T^0 различных соединений, энергий кристаллической решетки U, энтропий S_T^0, теплоемкостей C_P, критических давлений $P_{кр}$ и температур $T_{кр}$ различных веществ.

К уравнениям (8) — (11) можно было бы присоединить и некоторые другие, в том числе и те, которым отвечают примеры, представленные на рис. 8 и 9.

В связи с изложенным очевидно, что хотя форма соотношений, подобных (8) — (11), тождественна, но приводящие к ним физические предпосылки в общем случае различны, как различны и условия и границы их применения. То же заключение, разумеется, справедливо и в отношении применения к различным свойствам уравнения (1).

Если каждое из свойств G_r и G_s будет связано с другими свойствами уравнением вида (6), причем между последними свойствами действительно соотношение (1), то уравнение (7) примет вид

$$\lg G_r \approx A \lg G_s + B. \quad (12)$$

Это уравнение иллюстрируется примером, приведенным на рис. 10.

3

Уравнение (1) в отличие от (2), в котором данное свойство выражено как функция свойств частиц, нельзя н е п о с р е д с т в е н н о физически обосновать; в этом его недостаток. Однако необходимо указать на ряд его преимуществ по сравнению с соотношением (2). Так, применение (1) не требует знания зависимости G от g, так как при выводе этого уравнения величина g исключается. Далее, если соотношение

* Примером последнего служит взаимосвязь между радиусами атомов и ионов, приближенно соблюдающаяся в пределах данной подгруппы элементов.

(2) при некоторых аргументах приводит лишь к приближенным результатам, то уравнение (1),— несмотря на то что в отличие от (2) аргумент в нем всегда содержит ошибки опыта,— и в этих случаях является достаточно точным. Эти два соображения важны и потому, что в явной форме зависимость G от g для ряда свойств либо еще неизвестна, либо является недостаточно точной (что подчас обусловлено и ее сложностью). Следует отметить еще некоторые обстоятельства. Во-первых, нередко легче определить G, чем g. Во-вторых, если уравнение (1) соблюдается, что в отличие от (2) почти всегда легко обнаружить, то установление этого факта не только позволяет уточнить известные и предсказать новые величины, но несколько облегчает отыскание величины g,— а в случаях, когда она известна,— позволяет найти связи $G - g$ в явном виде. В-третьих, переход от одних веществ данного ряда к другим нередко требует введения поправок в соотношение (2) вплоть до изменения характера зависимости G от g. Аналогичные поправки при сопоставлении одних и тех же свойств в родственных группах соединений, т. е. при применении уравнения (1), вследствие компенсации соответствующих отклонений, как правило, не нужны. Наконец, известны случаи, когда соотношение (2), примерно передавая зависимость данного свойства G от выбранного аргумента g, для некоторых рядов соединений даст не только грубо приближенные результаты, но и находится в качественном несоответствии с опытными данными. Это наблюдается при нарушении монотонной зависимости G от g (например, при вторичной периодичности). В таких случаях уравнение (1) большей частью приводит лишь к количественному несовпадению с экспериментальным материалом. Эти соображения относятся не только к уравнениям (1) и (7), но и к уравнениям (3) и (12).

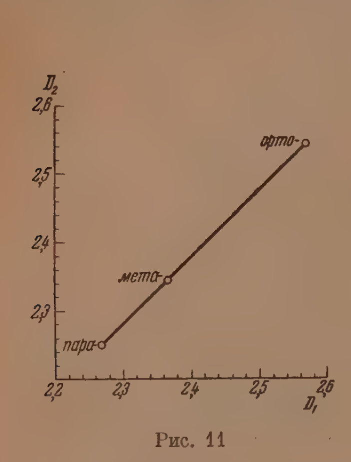


Рис. 11

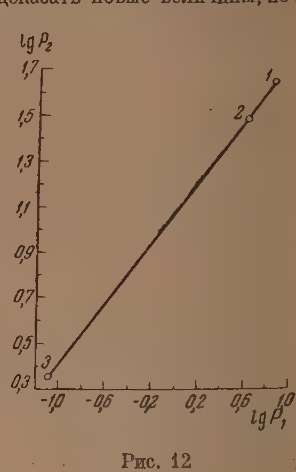


Рис. 12

Рис. 11. Взаимосвязь между диэлектрической проницаемостью ксилолов при $t = 20°$ С (D_I) и 30° С (D_{II})

Рис. 12. Взаимосвязь между логарифмами давления диссоциации $CuSO_4 \cdot nH_2O$ при $t = 25°$ С ($\lg P_I$) и $t = 50°$ С ($\lg P_{II}$). *1* — $CuSO_4 \cdot 5H_2O = CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$; *2* — $CuSO_4 \cdot 3H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$; *3* — $CuSO_4 \cdot H_2O = CuSO_4 + H_2O$

В заключение отметим, что уравнение, совпадающее по форме с (1), применимо не только для сопоставления данного свойства в двух рядах сходных соединений, но и для сравнения данного свойства в одном ряду сходных соединений при двух значениях какого-либо параметра (температуры, или давления, или концентрации и т. д.). Рис. 11 и 12 иллюстрируют эту возможность. Как упоминалось, для ряда свойств без утраты линейности возможен переход от сопоставления одного свойства в двух рядах к сопоставлению двух свойств в одном ряду. Аналогичный переход мыслим и здесь, причем в обоих случаях получается одно и то же соотношение — уравнение (7).

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступило
20. XII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 27, 934, 1953.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ЭНТРОПИИ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ В ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ

В. А. Киреев

Автором было недавно [1] отмечено, что для химических реакций, происходящих в идеальных газах или в разбавленных растворах, зависимости, выражаемые константой равновесия (законом действия масс), уравнениями изотермы или изобары реакции и др., связаны только с изменением энтропии, но не с тепловым эффектом реакции. Здесь излагается вывод закона действиям масс и уравнения изотермы, основанный на учете зависимости энтропии от концентрации, и рассматривается изменение энтропии в неравновесных системах при постоянном составе.

Ограничимся реакциями в идеальных газах при постоянных температуре и давлении. Парциальное значение энтропии одного моля компонента газовой смеси можно представить выражением

$$S_i = S_i^0 - R \ln p_i, \tag{1}$$

где p_i — парциальное давление этого компонента, а S_i^0 — парциальная энтропия его при $p^i = 1$ атм., равная стандартной энтропии его в чистом состоянии при этой температуре *. Общее давление в системе $p = \Sigma p_i$; энтропия системы $S = \Sigma n_i S_i$, где n_i — число молей соответствующего компонента в системе.

Закон действия масс можно вывести, рассматривая изменение энтропии в какой-нибудь реакции, происходящей в равновесных условиях, как разность между энтропией продуктов реакции и энтропией исходных веществ в условиях равновесия:

$$\Delta S_{\text{равн}} = \sum_{\text{прод}} n_i S_i - \sum_{\text{исх}} n_i S_i = \left(\sum_{\text{прод}} n_i S_i^{\circ} - \sum_{\text{исх}} n_i S_i^0\right) - R\left(\sum_{\text{прод}} n_i \ln p_{i\,\text{равн}} - \sum_{\text{исх}} n_i \ln p_{i\,\text{равн}}\right), \tag{2}$$

где n_i — стехиометрические коэффициенты компонентов в уравнении реакции, а $p_{i\,\text{равн}}$ — их парциальные давления в какой-то равновесной системе.

Но $\Delta S_{\text{равн}} = \Delta H / T$ и, следовательно, от давления (общего или парциальных) не зависит. Выражение в первых скобках тоже от давления не зависит. Это означает, что не зависит от давления и выражение во вторых скобках, т. е. можно положить

$$\sum_{\text{прод}} n_i \ln p_{i\,\text{равн}} - \sum_{\text{исх}} n_i \ln p_{i\,\text{равн}} = \ln K_p \tag{3}$$

или

$$\frac{\prod\limits_{\text{прод}} p_i^{n_i}}{\prod\limits_{\text{исх}} p_i^{n_i}} = K_p.$$

где оператор Π означает, что берется произведение давлений (в соответствующих степенях).

Аналогичным путем можно вывести и выражение для K_c.

---

* Можно показать, что в идеальных газах парциальное значение энтропии данного компонента при постоянной температуре зависит только от его парциального давления и не зависит от вида и концентраций других компонентов. Оно равно энтропии этого компонента в чистом состоянии при давлении, равном парциальному давлению его в смеси при той же температуре.

Выражение в первых скобках в уравнении (2) равно изменению энтропии в стандартных условиях. Обозначая его через ΔS^0, можно написать

$$\Delta S_{\text{равн}} = \Delta S^0 - R \ln K_p. \quad (4)$$

Для вывода уравнения изотермы реакции обратимся к неравновесным условиям. Изменения энтропии в какой-нибудь реакции в произвольных условиях можно выразить соотношением, аналогичным (2)

$$\Delta S = \Delta S^0 - R \left(\sum_{\text{прод}} n_i \ln p_i - \sum_{\text{исх}} n_i \ln p_i \right), \quad (5)$$

где p_i — парциальные давления компонентов в заданных условиях.

Подставляя сюда значение ΔS^0 из (4), получаем

$$\Delta S = \Delta S_{\text{равн}} + R \ln K_p - R \left(\sum_{\text{прод}} n_i \ln p_i - \sum_{\text{исх}} n_i \ln p_i \right). \quad (6)$$

Эти соотношения* выражают изменение энтропии в химической реакции в идеальных газах при постоянном составе (для любого заданного соотношения парциальных давлений компонентов) и при постоянных температуре и давлении.

Зная, что $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$, и подставляя сюда значение ΔS по (6), учитывая при этом, что $T\Delta S_{\text{равн}} = \Delta H$, получаем уравнение изотермы реакции в форме

$$\Delta Z = RT \left(\sum_{\text{прод}} n_i \ln p_i - \sum_{\text{исх}} n_i \ln p_i \right) - RT \ln K_p. \quad (7)$$

Это соотношение можно представить также в виде

$$\Delta Z = \Delta Z^0 + RT \left(\sum_{\text{прод}} n_i \ln p_i - \sum_{\text{исх}} n_i \ln p_i \right). \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) относятся тоже к условиям протекания реакции про постоянном составе системы и при постоянных температуре и давлении.

Пользуясь зависимостью парциальной энтропии компонентов от концентрации, можно получить аналогичные соотношения и для выражения ΔZ через концентрации компонентов.

Приведенные выводы наглядно показывают, что для реакций в идеальных газах выражение константы равновесия (закон действия масс) и зависимость ΔZ от парциальных давлений компонентов (выражаемая уравнением изотермы реакции) являются результатом зависимости от них энтропии компонентов, а тепловой эффект реакции в этом отношении не играет роли.

Рассматривая составляющие энтропии, отвечающие различным видам движения частиц, легко видеть, что указанная зависимость всецело связана с энтропией поступательного движения молекул $S_{\text{пост}}$, так как другие составляющие (энтропия вращательного движения молекул, энтропия колебательного движения атомов и атомных групп, энтропия внутреннего вращения и др.) от давления (или концентрации) не зависят.

Зависимость $S_{\text{пост}}$ от давления может быть выражена уравнением

$$S_{i\ \text{пост}} = S^0_{i\ \text{пост}} - R \ln p_i, \quad (9)$$

где $S^0_{i\ \text{пост}}$ включает в себя все члены, не зависящие от давления, и равна $S_{i\ \text{пост}}$ этого газа при $p_i = 1$ атм:

$$S^0_{i\ \text{пост}} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - 2{,}300. \quad (10)$$

Для данного компонента $S^0_{i\ \text{пост}}$ постоянна при постоянной температуре.

Зависимость энтропии от давления (или концентрации) и зависимость от них изобарного потенциала и связанное с этой зависимостью соотношение между парциальными давлениями (или концентрациями) при равновесии (закон действия масс) и уравнение изотермы реакции — все это определяется указанной зависимостью $S_{\text{пост}}$ от давления (или концентрации).

* Тот же результат можно получить методом круговых процессов, используя своеобразный ящик вант-Гоффа.

Все рассмотренные соотношения относятся только к системам, к которым применимы законы идеальных газов. В области же высоких давлений накладывается влияние других факторов и на значения энтропии и на тепловые эффекты. Однако к разбавленным растворам эти соотношения в аналогичной форме тоже применимы.

ВЫВОДЫ

Показано, что для химических реакций в гомогенных системах, к которым применимы законы идеальных газов, соотношения между парциальными давлениями (или концентрациями) компонентов, выражаемые константой равновесия (закон действия масс) и уравнением изотермы реакции, всецело обусловливаются концентрационной зависимостью энтропии (точнее, только составляющей энтропии, связанной с поступательным движением молекул $S_{пост}$), а тепловой эффект реакции в этом отношении не играет роли. Даны некоторые соотношения, выражающие изменение энтропии для произвольно заданного состава реакционной системы.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступило
11. II. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 28, 2262, 1954.

БИБЛИОГРАФИЯ

О. А. Есин и П. В. Гельд. **«Физическая химия пирометаллургических процессов»**, Часть II, Москва—Свердловск, Металлургиздат, 1954 г., цена 22 руб., тираж 3800 экз., редактор Б. М. Юрьев, редактор издательства Ю. В. Лучко.

Вторая часть монографии О. А. Есина и П. В. Гельда «Физическая химия пирометаллургических процессов», посвященная рассмотрению взаимодействия жидкостей с газами и твердыми фазами, представляет значительный интерес как для физико-химиков, так и для металлургов.

В книге, пожалуй, впервые в мировой литературе обобщен и критически рассмотрен с последовательных теоретических позиций весьма обширный экспериментальный материал, касающийся изучения различных процессов, имеющих значение для металлургии. Достаточно указать, что авторы привели около тысячи литературных ссылок. Однако основная ценность книги заключается в том, что она содержит глубокий анализ важнейших металлургических процессов с точки зрения законов и методов физической химии.

Широкий охват литературы обусловил и ряд недостатков книги. К их числу следует отнести несколько поверхностное изложение некоторых вопросов, отдельные пробелы, неточности и ошибки. Необходимо отметить и то, что авторы в ряде случаев не определяют своего отношения к спорным вопросам, излагая их чрезмерно объективно, не высказывая своего мнения. Такая осторожность могла бы быть в какой-то мере оправданной в учебнике, но отнюдь не в монографии. Ярким примером этого может служить вопрос о ионной теории шлаков. Обоснованию и развитию этой теории О. А. Есин и П. В. Гельд посвятили большое число исследований, и ее изложение занимает, пожалуй, ведущее место в книге. За два года до выхода рецензируемой книги вышел учебник К. Г. Трубина и Г. Н. Ойкса «Металлургия стали», в котором изложение вопросов, касающихся шлаков, основано полностью на «классических» представлениях Шенка и Чипмана, которые О. А. Есин и П. В. Гельд квалифицируют как ошибочные. Неоднократно цитируя «Металлургию стали», О. А. Есин и П. В. Гельд оставляют читателя в недоумении относительно того, имеет ли вообще какую-либо ценность ионная теория, если ее изложению в современном учебнике по металлургии стали совершенно не уделено места.

Рецензируемая книга содержит восемь глав.

Первая глава «Равновесие твердых и жидких фаз» посвящена изложению основ термодинамики гетерогенных равновесий.

Хотя такие вопросы и рассматриваются в ряде руководств (например, в монографии В. Я. Аносова и С. А. Погодина), эта глава представляет ценность, так как в ней при помощи термодинамических методов анализируются конкретные одно-, двух- и трехкомпонентные системы, имеющие значение для металлургии. Ценным является и дополнение чисто термодинамического метода представлениями статистической физики, которые помогают читателю глубже уяснить связь между тем или иным видом диаграммы состояния и характером взаимодействия между частицами в растворах.

К числу неточностей изложения в этой главе можно отнести следующие. На стр. 7 указывается, что «...температура плавления доменного шлака оказывает существенное влияние на качество чугуна, на температурный режим и производительность доменной печи». Между тем известно, что значительно более важной характеристикой является вязкость шлака, а не его температура плавления. На этой же странице не упомянуто важное значение, в некоторых случаях, шлака как фосфатного удобрения для сельского хозяйства.

На стр. 11 рассматривается дифференциальная кривая нагревания тридимита без всякого пояснения. Можно было бы привести и другие примеры, где краткость текста приносит ущерб пониманию. К сожалению, наряду с этим иногда уделяется слишком много места рассмотрению вопросов, которые достаточно подробно изложены в многочисленных учебниках — например вывод и анализ уравнения Клаузиуса — Клапейрона (стр. 14).

Во второй главе «Механизм и кинетика кристаллизации» подробно рассмотрены исследования процессов роста и зарождения кристаллов из жидкой фазы. Большое внимание уделено важному для практики вопросу влияния примесей на термодинамические условия зарождения кристаллов. Весьма ценно, что авторы излагают этот вопрос, показывая специфические особенности образования кристаллических зародышей в условиях самопроизвольного зарождения, зарождения на изоморфных примесях,

а также на активных примесях. Вместе с тем четко выявляется и то общее, что определяет механизм процесса во всех случаях — наличие энергетического порога, связанного с необходимостью затраты работы на образование новой поверхности. Далее детально освещаются вопросы, касающиеся механизма роста кристаллов, который, как это предполагал еще Гиббс, происходит путем образования на гранях кристалла двумерных зародышей. Авторы дают глубокое и содержательное изложение идей и результатов исследований В. И. Данилова и его школы, которые обеспечили ведущее положение советской науке в этой области.

Авторы дали исчерпывающий обзор исследований по кинетике кристаллизации, в котором в доступной форме изложены физико-математические основы анализа этого процесса.

Достаточное место уделено авторами рассмотрению вопросов формы и величины растущих кристаллов, имеющих значение для понимания такого важного процесса, как кристаллизация стального слитка. В связи с этим даны физические основы модифицирования металлов и сплавов. В монографии нашли отражение классические исследования акад. А. А. Бочвара по механизму и кинетике кристаллизации эвтектик.

Отметим некоторые недостаточно обоснованные утверждения авторов в этой главе, которые могут затруднить понимание излагаемых вопросов.

Так, на стр. 100 и 139 энергетический барьер, преодолеваемый частицей при переходе из жидкости в кристалл, отождествляется с таковым при диффузии. Такое отождествление является упрощением, так как процесс перехода частицы из жидкости в кристалл требует преодоления барьеров, отличных от существующих в гомогенной жидкости, например, связанных с поворотом сложных частиц на плоскости кристалла. По этой причине энергия активации процесса кристаллизации хотя и может быть близкой по величине с энергией активации диффузии в жидкости, но не может быть отождествлена с последней.

На стр. 122 авторы, анализируя температурные зависимости множителей, входящих в уравнение $I_1 = \frac{k_1}{(\Delta T)^2} \exp\left\{-\frac{k^2}{T}\right\} \exp\left\{-\frac{k_3}{T\Delta T}\right\}$, полагают, что наличие максимума на кривой $I_1 = f(\Delta T)$ обусловлено немонотонным изменением величины множителя $\exp\left\{-\frac{k_3}{T\Delta T}\right\}$. На самом деле наличие указанного максимума обусловлено возрастанием этого множителя при одновременном уменьшении множителя $\exp\left\{-\frac{k_2}{T}\right\}$, в то время как убыванию множителя $\exp\left\{-\frac{k_3}{T\Delta T}\right\}$ соответствуют такие переохлаждения, которые либо недостижимы, либо заведомо находятся в областях, где подвижность частиц столь мала, что протекание кристаллизации исключено. Поэтому нельзя считать правильным вывод на стр. 123 о том, что при очень больших ΔT определяющим скорость кристаллизации является множитель $\exp\left\{-\frac{k_3}{T\Delta T}\right\}$.

Спорным является однозначное утверждение (стр. 120) о том, что рост пересыщения «увеличивает вероятность возникновения двумерного зародыша в меньшей мере, чем скорость его разрастания».

На стр. 99, повидимому, вследствие опечатки в уравнении (11,3) множитель $(\mu_1 - \mu_2)$ возведен в третью степень, вместо второй.

Третья глава «Жидкие металлы» содержит обстоятельное изложение вопросов, связанных со структурой и физическими свойствами расплавленных металлов. Здесь наибольший интерес представляют результаты рентгеноструктурных исследований жидких металлов и сплавов вблизи температуры плавления. Работы, выполненные В. И. Даниловым и его сотрудниками, показывают, что в этой области жидкий металл по структуре близок к соответствующему кристаллу. В эвтектических расплавах были найдены сиботаксические группировки, в которых содержатся атомы преимущественно одного из компонентов.

В этой же главе дана ценная систематизация экспериментального материала, касающегося аномалий в поведении металла в области так называемого «предплавления».

Четвертая глава посвящена описанию природы стеклообразного состояния. Здесь излагаются современные взгляды на строение стекла и дается обоснование ионного характера связей в стекле. Это иллюстрируется многочисленными ссылками на исследования электропроводности и электролиза.

В этой главе имеется ряд спорных положений. Авторы подробно излагая кристаллитную теорию стекла, лишь весьма малое место отводят теории беспорядочной сетки, и таким образом создается впечатление, что последняя в настоящее время вовсе потеряла значение. При формулировании условий стеклообразования (стр. 216, пункт „b“) авторы указывают, что обязательно наличие связи стеклообразующих элементов через атомы кислорода, откуда следует, что стекла могут образовывать только окислы. Между тем известно, что стеклообразное состояние имеет место и для других соединений, например фтористого бериллия.

Не понятен также пункт «г» на этой странице, где указывается, что стеклообразованию способствует соединение кислорода не более, чем с двумя атомами стеклообразующего элемента.

К сожалению, авторы не остановились на изложении интересных взглядов Суна на вопросы теории стеклообразования. Отсутствуют также ссылки на весьма важные работы Фаянса по рефракции стекол, которые имеют значение для более глубокого понимания междучастичного взаимодействия в стеклах. В этой связи отметим, что в книге было бы весьма уместным изложение современных представлений и экспериментальных данных о кислотно-основных свойствах силикатных систем.

Глава пятая «Жидкие шлаки» является связующей между общетеоретическим материалом и анализом данных, представляющих непосредственный интерес для понимания процессов взаимодействия шлака и металла, имеющих весьма важное значение для металлургической практики.

Авторы кратко излагают сущность молекулярной теории жидких шлаков и противопоставляют ей современные представления о шлаках как ионных расплавах. Они дают обоснованную и справедливую критику молекулярной теории, развивавшейся Шенком в течение длительного времени и господствовавшей в теории металлургических процессов как за границей, так и отчасти в СССР. Весь приводимый далее в этой главе материал убедительно показывает, что взгляды Шенка и его последователей находятся в противоречии с современными данными о физических и химических свойствах шлаков как в жидком, так и в твердом состоянии.

В качестве одного из важных доказательств ионной природы шлаков О. А. Есин и П. В. Гельд указывают на опыты по электролизу расплавов. В подобных опытах, например, с железистыми шлаками наблюдалось выделение железа на катоде и кислорода на аноде. Заметим, что недавно было показано и количественное выполнение закона Фарадея при электролизе жидких силикатов (исследования Бокриса).

Далее приведен обзор работ по электропроводности и вязкости шлаков. На основе теоретических представлений Я. И. Френкеля проводится сопоставление закономерностей вязкого течения и переноса электричества в расплавах. Исходя из того, что характер взаимодействия частиц в значительной мере определяет количественную сторону этих процессов, авторы подробно рассматривают влияние химического состава расплавов на их вязкость и электропроводность как для простых бинарных систем, так и для более близких к реальным шлакам.

Авторы последовательно проводят точку зрения о роли междучастичных сил (в частности, межионных) при описании исследований по измерениям удельных объемов и поверхностного натяжения. Важные сведения для суждения о природе расплавов дают и приведенные авторами криоскопические данные. К сожалению, в обзоре работ по поверхностному натяжению и криоскопии не учтен ряд более поздних исследований, в особенности выполненных за границей.

Авторы на основе рентгеноструктурных и кристаллохимических данных высказывают соображения о строении ионов, присутствующих в жидких шлаках.

В заключение главы дается изложение современного состояния количественных основ ионной теории шлаков. Следует отметить существенные успехи, достигнутые ионной теорией благодаря учету специфики шлаков как растворов электролитов (например, теория микронеоднородности, влияние одноименных ионов на растворимость). Тем не менее остается еще весьма много задач, количественное решение которых еще далеко от удовлетворительного в рамках ионной теории. Авторы справедливо указывают, что дальнейшие успехи в этом направлении станут возможными при разработке статистической теории растворов и учете многочисленных факторов, усложняющих поведение ионных расплавов, связанных с такими явлениями, как взаимная поляризация ионов, полимеризация, наличие промежуточных типов связи. Необходимо также подчеркнуть, что наряду с указанным развитием теории чрезвычайно важно получение надежных и точных экспериментальных термодинамических данных, которые позволили бы отдельно оценить влияние энергетической и энтропийной составляющих изменения свободной энергии при реакциях взаимодействия металла и шлака.

К сожалению, до последнего времени большинство теоретических работ исходило из ограниченного круга одних и тех же экспериментальных данных, интерпретировавшихся самым различным образом.

В шестой главе авторы описывают результаты исследований, касающихся взаимодействия газов с металлом и шлаком. Эти вопросы в настоящее время представляют весьма большой интерес для металлургии, особенно при решении задач создания высокопрочных сплавов. Вначале приводятся термодинамические характеристики процессов растворения водорода и азота в железе и его сплавах, главным образом, с хромом, никелем, кремнием. Кроме того, дается краткое изложение попыток теоретического расчета растворимости газов в металлах, основанных на методах статистической физики и квантовой механики.

Авторам в этом разделе следовало несколько более критически подойти к приводимым экспериментальным данным и, особенно, к оценке вычисляемых из них термодинамических величин, учитывая как малую растворимость газов в металлах, так и ее слабую температурную зависимость. В связи с этим необходимо было бы обратить внимание на важность повышения точности измерений при такого рода исследованиях.

Немногочисленные данные, касающиеся растворимости газов в жидком шлаке,

изложены достаточно критически, и правильно указывается на необходимость проверки ряда экспериментальных результатов, опубликованных в литературе. Большой интерес представляет изложение работ В. И. Явойского и его представлений о существовании иона гидроксила в расплавленных шлаках.

В седьмой главе дано обобщение экспериментальных данных и теоретических взглядов на природу растворов металлоидов в металле, главным образом в железе.

Авторы справедливо отмечают неоднозначность выводов и предположений о форме существования металлоидов, растворенных в железе, которые основываются лишь на термодинамических данных. Тем не менее в ряде случаев подобные данные позволяют все же достаточно надежно судить о характере связи в растворах. Авторы показывают, это, в частности, на примере системы железо — углерод — кремний. Измерение электродвижущей силы концентрационного элемента, состоящего из двух сплавов Fe — C — Si, отличающихся концентрацией кремния, показывает ее резкое изменение при определенном содержании последнего, отвечающем образованию силицида железа состава Fe — Si. Наибольший интерес представляют обобщенные О. А. Есиным и П. В. Гельдом данные, касающиеся электролитического эффекта в металлических растворах, убедительно показывающие наличие положительно заряженных ионов углерода в железе, водорода в палладии.

Последняя восьмая глава, самая большая по объему, представляет наибольший интерес для металлургии черных металлов. Она посвящена обобщению физико-химических закономерностей рафинирования жидкой стали при помощи шлаков. В ней рассмотрены важнейшие химические реакции, происходящие при выплавке стали — десульфурация, дефосфорация и обезуглероживание. Ценно, что дается трактовка как термодинамических, так и кинетических условий протекания этих реакций.

Важно также и то, что изложение не только термодинамики, но и кинетики взаимодействия металла и шлака ведется последовательно с единой точки зрения, основанной на ионной теории. Вместе с тем представляется, что авторам следовало бы обратить внимание читателей и на ряд слабых мест этой теории. Совершенно естественно, что никакая теория, тем более новая, не может быть универсальной. Указание на недостатки не только не компрометировало бы ее, но серьезно способствовало развитию правильных представлений, использующих все ценное, имеющееся и в других точках зрения.

В этой связи следует указать, например, на рассмотренный на стр. 425 вопрос о влиянии кремнезема на окислительную способность шлака. Согласно О. А. Есину и П. В. Гельду, увеличение концентрации кремнезема в шлаке приводит к уменьшению равновесного содержания кислорода в железе вследствие связывания иона кислорода в комплексных анионах. Между тем имеются экспериментальные данные, указывающие, что в некотором диапазоне концентраций шлака системы $CaO - FeO - MgO - SiO_2$ увеличение содержания SiO_2 приводит к увеличению концентрации кислорода в металле. Из дальнейшего изложения можно, правда, сделать вывод о том, что указанное противоречие объясняется изменением соотношения между концентрациями двух- и трехвалентного железа. Тем не менее очевидно, что изложение вопроса сделано авторами недостаточно четко.

Авторы весьма подробно описывают многочисленные исследования механизма и кинетики обезуглероживания стали. Этот сложный процесс рассматривается всесторонне с привлечением современных представлений о физико-химической природе таких явлений, как диффузия, вязкость, зарождение пузырьков газа на границах фаз, поверхностное натяжение. Однако по некоторым принципиальным вопросам, касающимся технологии обезуглероживания стали, авторы высказываются недостаточно определенно. Так, из изложения соответствующих исследований напрашивается вывод о преимуществах донного «кипения» по сравнению с поверхностным. Между тем авторы такого вывода не делают.

Следует отметить, что книга хорошо издана и содержит сравнительно небольшое число опечаток. Укажем на некоторые из них. На стр. 231 напечатано, что имеет место «... накопление отрицательного объемного заряда при уходе катионов к аноду». На стр. 363 в уравнении (VI, 55) время «оседлой жизни» молекулы взято в квадрате. На стр. 388 ошибочно указано, что коэффициент активности кислорода растет с увеличением концентрации углерода. На стр. 526 указывается, что добавление в шлак окиси кальция сдвигает вправо равновесие:

$$Fe^{++}_{(шл)} + O^{--}_{(шл)} \rightleftharpoons Fe_{(мет)} + O_{(мет)},$$

и что при этом происходит понижение содержания кислорода в металле.

Подводя итоги, можно сказать, что книга О. А. Есина и П. В. Гельда является ценным вкладом в нашу теоретическую литературу по вопросам металлургии. Она несомненно принесет большую пользу широким кругам инженерно-технических работников металлургической промышленности и будет способствовать повышению теоретических знаний практиков-металлургов. Вместе с тем книга представляет значительный интерес и для химиков, вводя их в курс принципиальных вопросов металлургии, которая, по выражению А. А. Байкова, является химией высоких температур.

Л. А. Шварцман, В. И. Малкин

Поступила 28.II.1955

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Библиография

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЕ

Р. М. Васенина и С. В. Горбачева

«МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ»

Журнал физической химии 28, вып. 12, 1954

Страница	Напечатано	Должно быть
Стр. 2165 (в таблице)	Коэффициент поляризации 10^{-24} см^3	Коэффициент поляризации 10^{24} см^3
Стр. 2167 17 строка сверху	$3{,}24\ 10^4$	$1{,}08\ 10^2$
Стр. 2167 22 строка сверху	$6{,}75\ 10^{13}$	$2{,}25\ 10^{11}$

Т-05218 Подписано к печати 16/VI 1955 г. Печ. л.17,13 + 6 вклеек Уч-изд. л. 19,6
Формат бумаги 70×108$^1/_{16}$. Бум. л. 6$^1/_4$. Зак. 1223 Тир. 4450 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в «Журнал физической химии», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 см. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7 а, 8, 9 9а, 9б, и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣, а подстрочные — скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например, O), а строчные двумя черточками сверху (например o), 0 (ноль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как c и C, k и K, p и P, u и U, s и S, z и Z, v и V, w и W. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи и страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм—кг; грамм—г; грамм-молекула — г-мол; миллиграммолекула — мг-мол; метр — м; дециметр — дм; сантиметр — см; миллиметр — мм; литр — л; миллилитр — мл; квадратный сантиметр—см^2; кубический сантиметр — см^3; орто-, мета-, пара-— о-, м- и п-; нормальный — N; децинормальный — 0,1 N; молярный — M; температура кипения — т. кип; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для глубокой переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статей.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

Цена 18 руб.